

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 336 434

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 38758

(54) Sels d'ammonium quaternaire polymères leur procédé de préparation et leur utilisation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 G 73/00; A 61 L 13/00; B 01 F 17/18;
C 02 B 1/20/C 09 K 3/16.

(22) Date de dépôt 22 décembre 1976, à 15 h 56 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Suisse le 23 décembre 1975,
n. 16.697/75 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 29 du 22-7-1977.

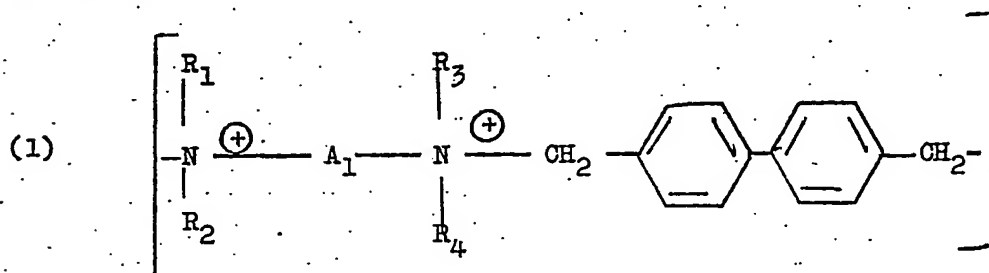
(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

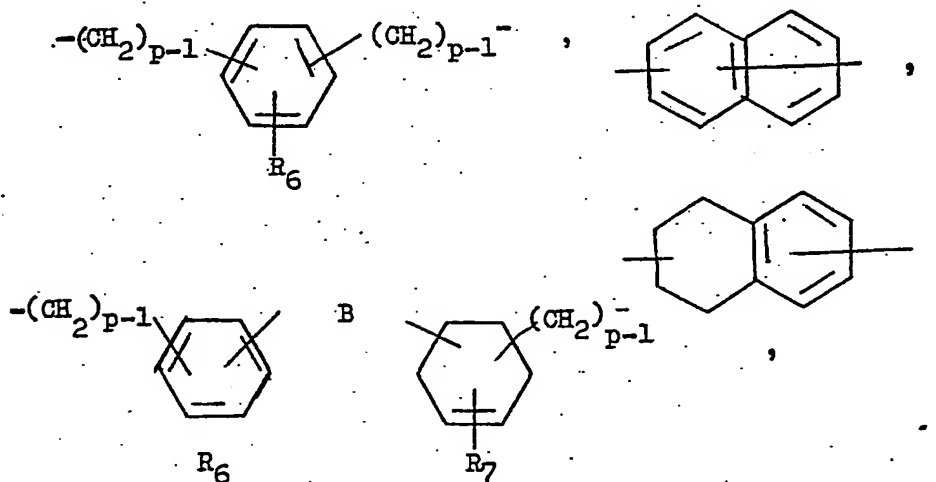
(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

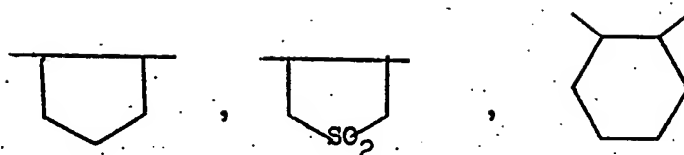
La présente invention concerne des sels d'ammonium quaternaire polymères, dont les unités cationiques correspondent à la formule



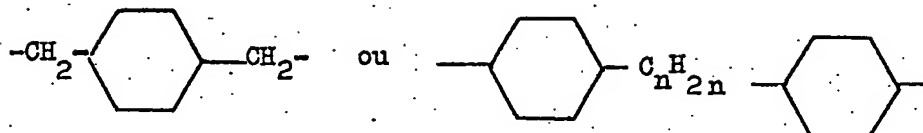
où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques ou différents les uns des autres et représentent un alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle ou un alcényle ayant au maximum 20 atomes de carbone, un aryle ou un aralkyle, ou bien (R_1 et R_2) et/ou (R_3 et R_4) forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique éventuellement substitué ayant 3 à 6 chaînons

A_1 est un groupe $-(CH_2)_m-$, où m est un nombre pouvant aller de 1 à 20, éventuellement interrompu par au moins un groupe $-S-$ ou $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ou $-\text{CH}=\text{CH}-$ ou substitué avec au moins un hydroxyle, halogène, nitrile, alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, carboxyle ou carbalcoxy ou bien éventuellement au moins un reste aryle ou aralkyle substitué ; un polyoxyalcoylène ; un reste de formule :





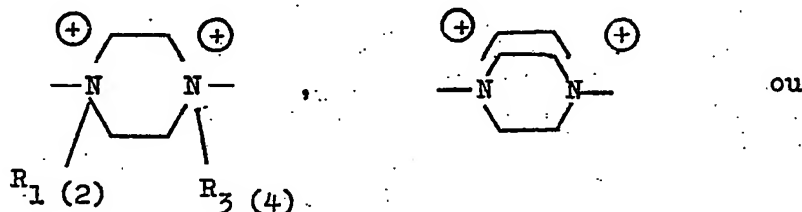
5



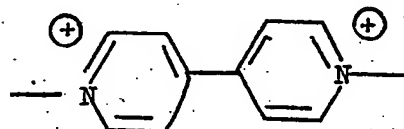
10

ou forme conjointement avec les atomes d'azote et au moins un des substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule

15



20



25

R_6 et R_7 sont de l'hydrogène, un alkyle, un hydroxy- ou halo-génoalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un hydroxyle, un halogène, un carboxyle, un carbalcoxy ou un phényle,

30

B est une liaison directe, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, $-SO_2-$ ou un alcoylène éventuellement substitué

n est un nombre de 1 à 6, et

p est un nombre de 1 à 3, de préférence 1 ou 2.

35

Les restes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 dans les unités cationiques des sels d'ammonium quaternaire polymères de formule (1) peuvent être des restes alkyle ramifiés ou à chaîne droite ayant 1 à 20 atomes de carbone, comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle, hexyle, octyle, isoctyle, tert.-octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexa-

décyle, octadécyle ou eicosyle, On préfère les restes alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, en particulier 1 à 4 atomes de carbone ; sont particulièrement appropriés les restes méthyle et éthyle.

- 5 Les restes alkyle substitués sont par exemple les restes hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxyalkyle, alkylthioalkyle, alkylcarbonylalkyle, alkylsulfonylalkyle, arylcarbonylalkyle et arylsulfonylalkyle, où le groupe aryle est un hydrocarbure aromatique à un, deux ou trois noyaux, en particulier
- 10 phényle ou naphthyle, alkylcarboxy-carbalcoxy- et dicarbalcoxy-alkyle, ^{carbonamidalkyle} éventuellement N- ou N,N-substitué avec un alkyle inférieur (C_1-C_4) ou un aryle, par exemple un phényle.

- En ce qui concerne les restes cycloalkyle, il s'agit essentiellement des restes cyclopentyle et cyclohexyle, qui peuvent éventuellement être substitués.
- 15

- Les restes alcényle peuvent contenir 2 à 20 atomes de carbone. On préfère ceux ayant 2 à 10 atomes de carbone, ou en particulier ceux ayant 2 à 4 atomes de carbone. Conviennent les restes alcényle, qui correspondent aux restes alkyle cités.
- 20 Les substituants indiqués pour les restes alkyle peuvent généralement également être utilisés aussi pour les restes alcényle.

- Les restes aryle et aralkyle sont en particulier les restes phényle et benzyle, qui sont éventuellement substitués avec des restes hydroxyle, cyano, des halogènes (fluor, chlore, brome, iode), des restes carboxyle, alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxy et alkylthio, les restes alkyle ou alcoxy inférieurs étant préférés ; des restes alcoxyalkyle, carbalcoxy- et dicarbalcoxyalkyle, contenant de préférence dans la partie alkyle et alcoxy à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone ; des restes alkylcarboxy, où l'alkyle contient de préférence 1 à 4 atomes de carbone ; des restes carbonamidalkyle, éventuellement
- 25
- 30 N- ou N,N-substitués avec un alkyle inférieur (C_1-C_4).

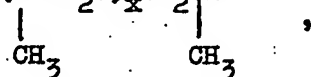
- De plus, les deux substituants de chaque azote peuvent former avec l'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique éventuellement substitué ayant 5 ou 6 chaînons. Des exemples de tels noyaux hétérocycliques sont les noyaux de pipéridine, morpholine, thiomorpholine, pyrrolidine ou imidazoline.
- 35

Le terme pontal A_1 est par exemple un groupement alcoylène de formule $-(CH_2)_m-$, où m est un nombre entier de 1 à 20, de préférence de 1 à 12. Le groupement alcoylène peut être interrompu par un atome de soufre, par $-C-$ ou $-CH=CH-$;

ces groupes sont aussi éventuellement présents plusieurs fois. Les substituants possibles, qui sont liés à la chaîne alcoylène, peuvent être des groupes hydroxyle, des halogènes, en particulier fluor, chlore et brome, des groupes nitrile, alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxy ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone, comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et butyle, hydroxyméthyle ou hydroxyéthyle ou méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy. Ils peuvent être aussi des groupes carboxyle ($-COOH$) et carbalcoxy, où le reste alcoxy peut contenir 1 à 20 atomes de carbone.

D'autres substituants peuvent être des groupes aryle et aralkyle, de préférence phényle et benzyle, qui sont éventuellement substitués avec un alkyle inférieur, un halogène ou un hydroxyle.

Si le terme pontal A_1 est un reste polyoxyalcoylène entrent essentiellement en ligne de compte les restes polyoxyéthylène ou en particulier polyoxypropylène : $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2-$ ou $-(CHCH_2O)_xCH_2CH-$



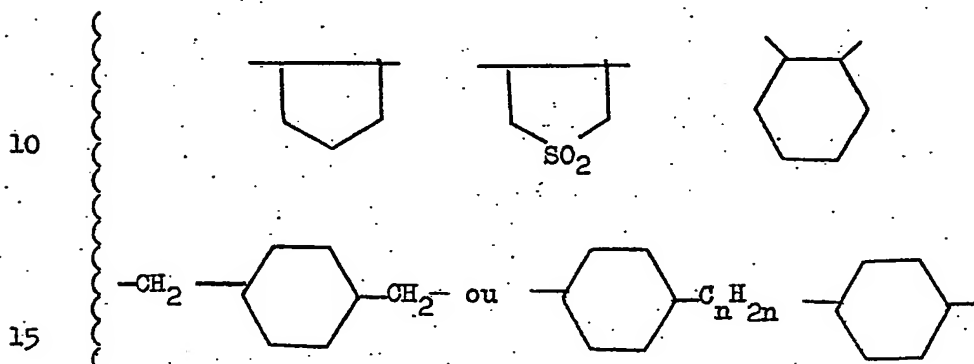
où x est égal à au moins 1. Comme limite supérieure pour x on peut indiquer à peu près 50. Les valeurs préférées pour x se situent à peu près entre 1 et 40, de préférence entre 4 et 40.

A_1 peut de plus être un terme pontal aromatique, qui dérive de composés aromatiques à un ou deux noyaux (benzène, naphthalène). Des exemples sont le phénylène éventuellement substitué, qui est lié éventuellement par des groupements méthylène ($-CH_2-$) aux atomes d'azote ; le naphthalène substitué, le diphenyle éventuellement substitué, l'oxyde de diphenyle, le sulfure de diphenyle, la diphenylsulfone ou la benzophénone.

Les substituants possibles pour ce terme pontal aromatique sont en général des restes alkyle inférieur, hydroxyalkyle,

ou halogénoalkyle inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, hydroxyle, des halogènes, en particulier chlore et brome, des groupes carboxyle, carbalcoxy et phényle.

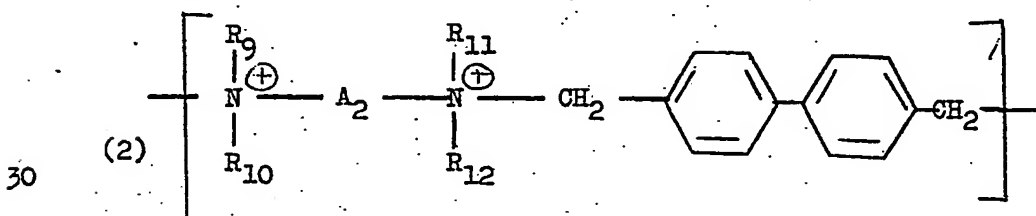
Les termes pontaux ayant des groupements cycloalkyle sont en particulier les groupements de formule



où n est un nombre entier de 1 à 6.

Le pont entre les deux atomes d'azote peut aussi être réalisé par les substituants ($R_1 - R_4$), qui sont liés aux atomes d'azote. Avec les deux atomes d'azote, on obtient alors par exemple des groupements pipérazine, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2) octane ou dipyridyle.

Des sels d'ammonium quaternaire polymères particulièrement appropriés contiennent alors les unités cationiques de formule

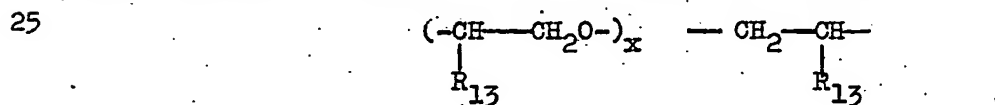


où R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} sont identiques ou différents les uns des autres et sont des restes alcényle ayant 2 à 20 atomes de carbone ; alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxyalkyle, alkylthioalkyle et alkylcarbonylalkyle avec 1 à 10 atomes de carbone ; arylcarbonylalkyle, alkylsulfonylalkyle et arylsulfonylalkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle ; alkylcarboxy avec 1 à 4 atomes de carbone dans la

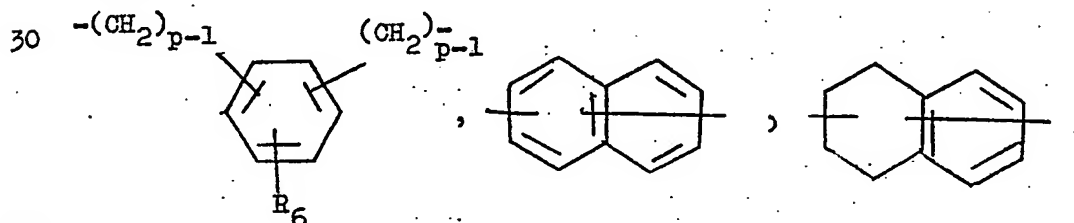
partie alkyle ; carbalcoxyalkyle et di-(carbalcoxy)-alkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alcoxy et alkyle ; carbonnamidoalkyle avec 1 à 10 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec un alkyle inférieur ou un aryle ; ou phényle ou benzyle, éventuellement substitués avec un hydroxyle, cyano, halogène et carboxyle ; alkyle , hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxy et alkylthio ayant 1 à 4 atomes de carbone ; alcoxyalkyle, carbalcoxyalkyle et di-(carbalcoxy)alkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle et alcoxy ; alkylcarboxy avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle, ou carbonnamidoalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec un alkyle inférieur ; ou bien (R_9 et R_{10}) et/ou (R_{11} et R_{12}) forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique éventuellement substitué ayant 5 ou 6 chaînons,

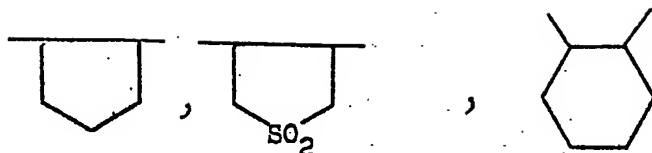
A_2 est $-(CH_2)_m-$, où m est un nombre de 1 à 20, éventuellement interrompu par au moins un groupe $-S-$, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ou $-\text{CH}=\text{CH}-$

ou substitué avec au moins un hydroxyle, chlore, nitrile ou alkyle, alcoxy ou hydroxyalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone , carboxyle ou carbalcoxy avec 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone dans le reste alcoxy, ou des restes phényle ou benzyle éventuellement substitués ;

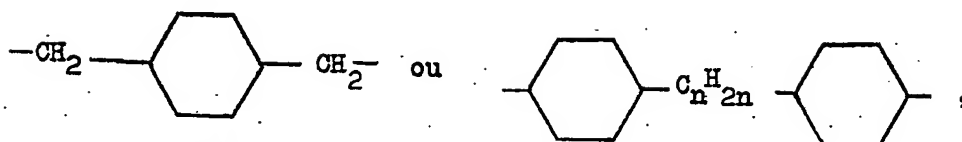


un reste de formule

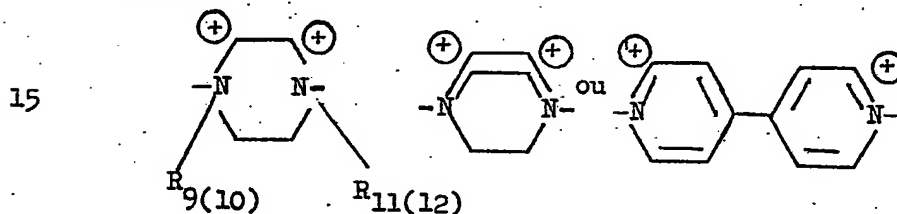




5



10 ou forme conjointement avec les atomes d'azote et au moins un des substituants qui sont liés aux atomes d'azote, un reste de formule

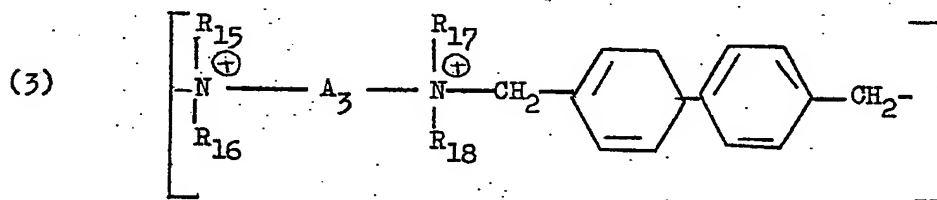


15


20 R_{13} est de l'hydrogène ou un méthyle et x est au moins égal à 1, et R_6 , R_7 , B, n et p ont les significations indiquées.

On préfère de plus particulièrement les sels d'ammonium quaternaire polymères, dont les unités cationiques correspondent à la formule

25



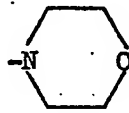
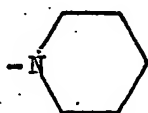
30

où R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} sont identiques ou différents les uns des autres et sont des alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, alkylthioalkyle, et cyanoalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone ; cyclopentyle, cyclohexyle, alcényle avec 2 à 4 atomes de carbone ; $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$, HOOC-CH_2^- , $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2^-$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2^-$, $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}_2^-$, $\text{H}_2\text{NCOCH}_2^-$,  NHCOCH_2^- ou phényle ou benzyle, éventuellement substitués avec un hydroxyle, amino, cyano ,

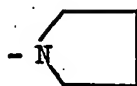
35

fluor, chlore, brome, alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxy et alkylthio avec à chaque fois 1 ou 2 atomes de carbone, alcoxyalkyle, carbalcoxyalkyle et di(carboxyalkyle) avec à chaque fois 1 ou 2 atomes de carbone dans la partie alkyle et alcoxy, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, carbonamidoalkyle avec 1 ou 2 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec un alkyle inférieur ; ou bien (R_{15} et R_{16}) et/ou (R_{17} et R_{18}) forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique de formule

10



15



ou

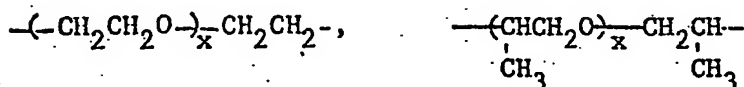
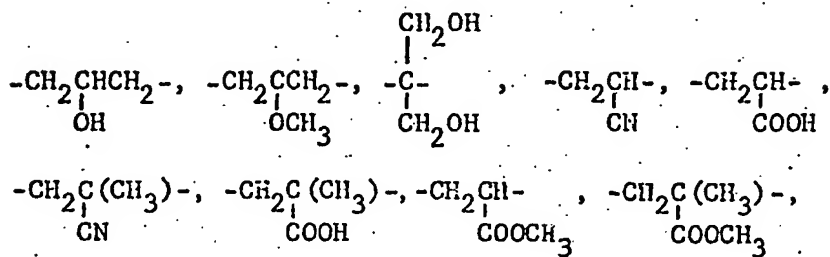
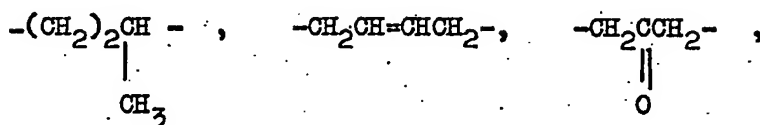


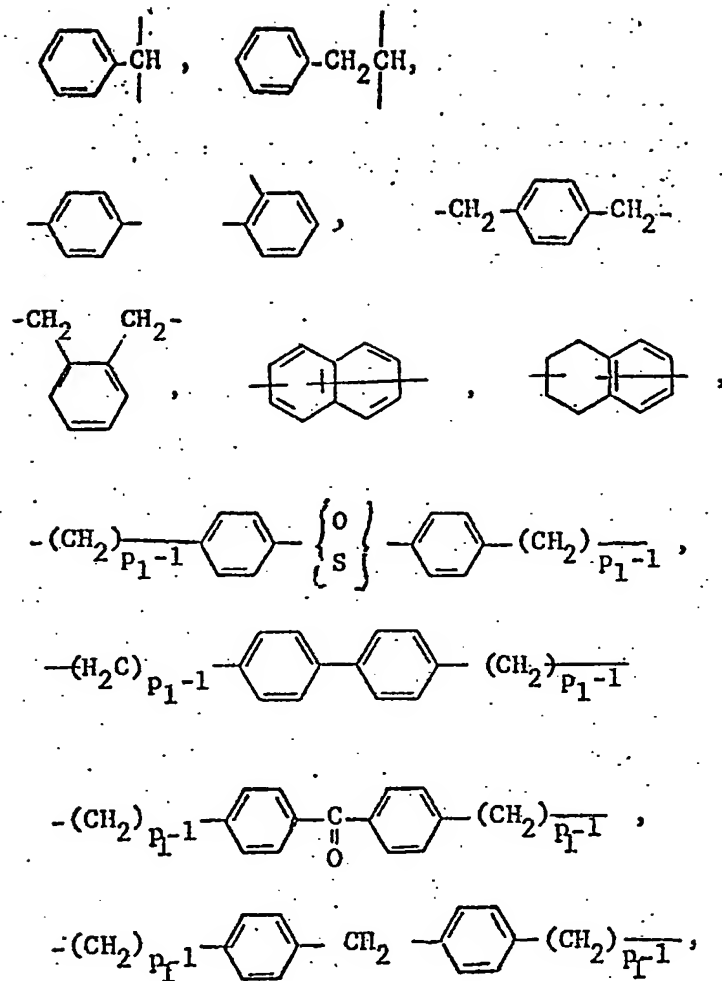
20

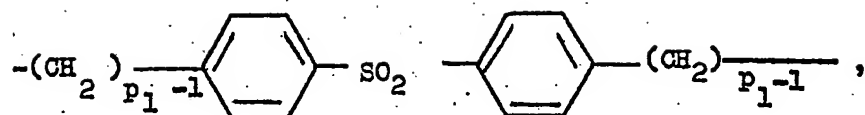
et

A_3 est $-(\text{CH}_2)_{m_1}$ où m_1 est un nombre de 1 à 12

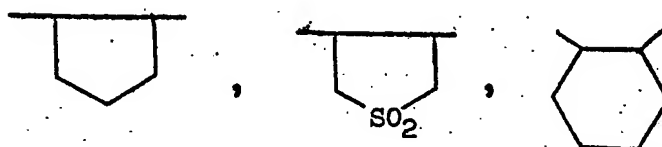
25



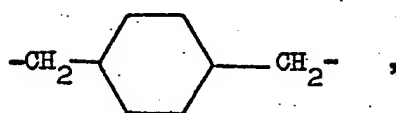




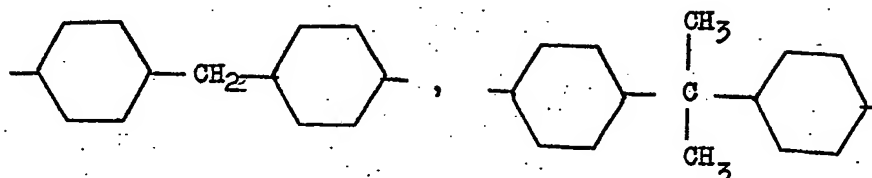
5



10



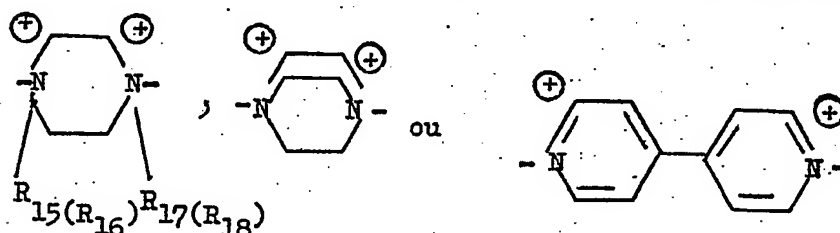
15



20

où x est égal à au moins 1 et p_1 est 1 ou 2, ou bien forme conjointement avec les atomes d'azote et au moins un des substituants liés aux atomes d'azote, un reste de formule

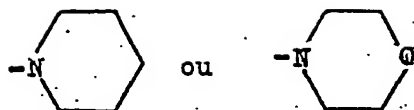
25



30

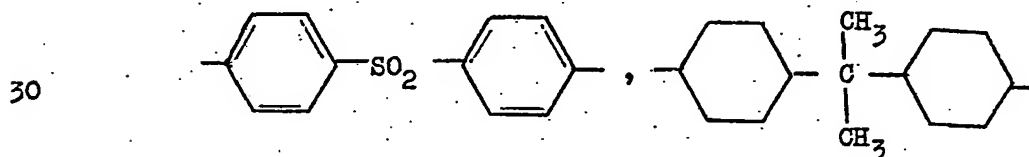
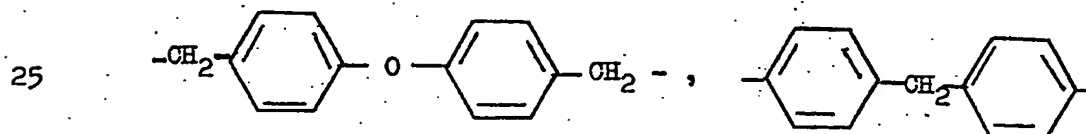
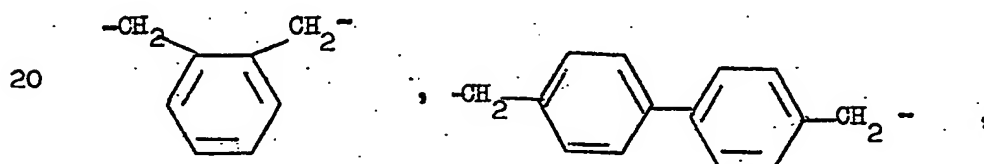
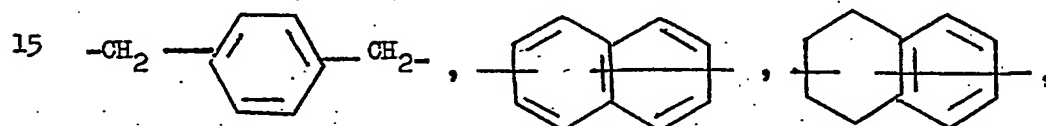
Les composés de formule (3) que l'on préfère particulièrement sont ceux dans lesquels R_{15} et R_{16} , R_{17} et R_{18} sont semblables ou différents les uns des autres et représentent un alkyle ou hydroxyalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone, alcényle avec 2 à 4 atomes de carbone, $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2-$ ou benzyle, ou bien (R_{15} et R_{16}) et/ou (R_{17} et R_{18}) forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique de formule :

35

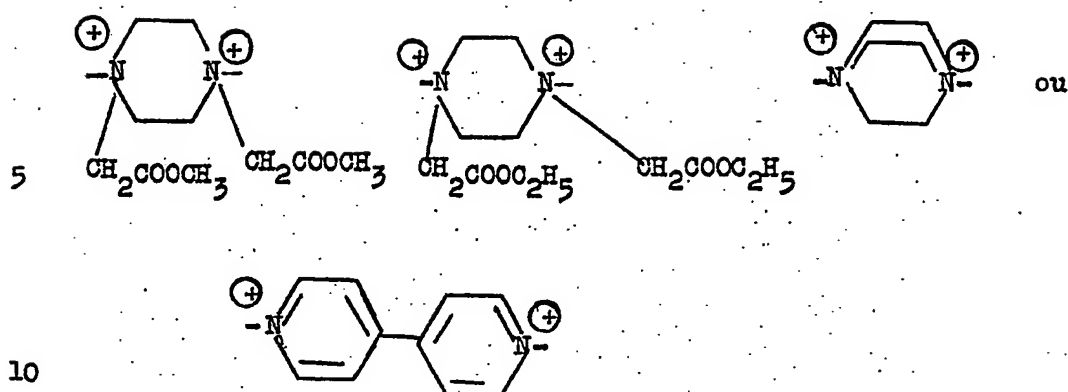


5 et
 A_3 est $-(CH_2)_{m_1}-$, où m_1 est un nombre de 1 à 12,
 $-(CH_2)_2CH-$, $-CH_2OH=CHCH_2-$, $-CH_2C(=O)CH_2-$, $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$
 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$
 $\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$

10 $-(CH-CH_2-O)_x-CH_2-CH-$ où x est égal à au moins 1,
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

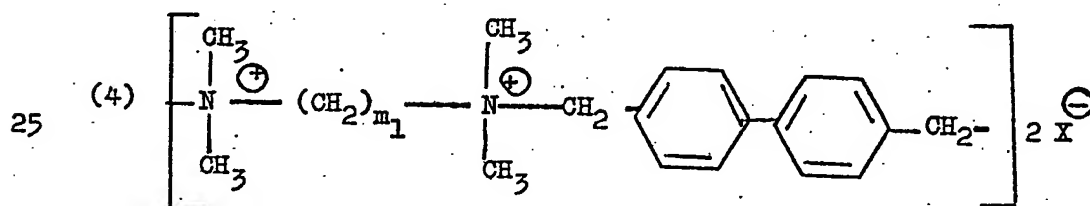


ou bien forme avec les atomes d'azote et/au moins un des
 35 substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule

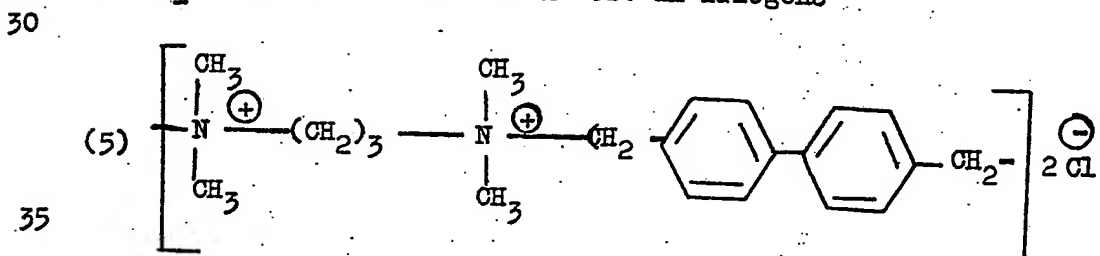


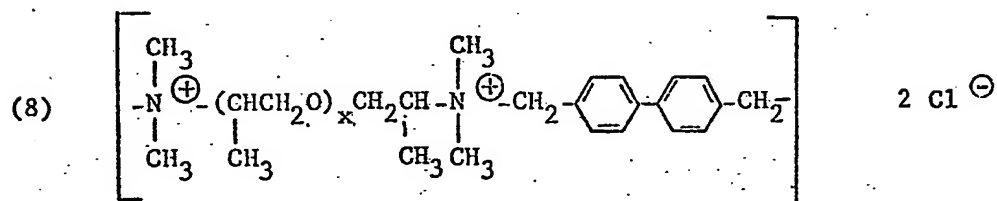
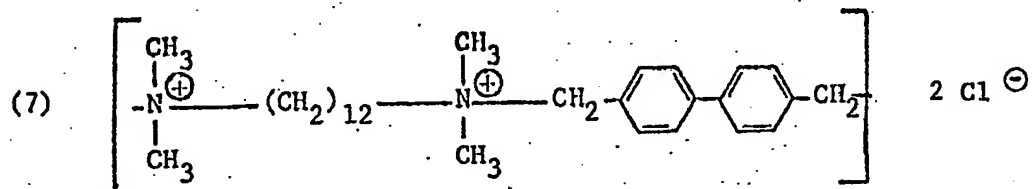
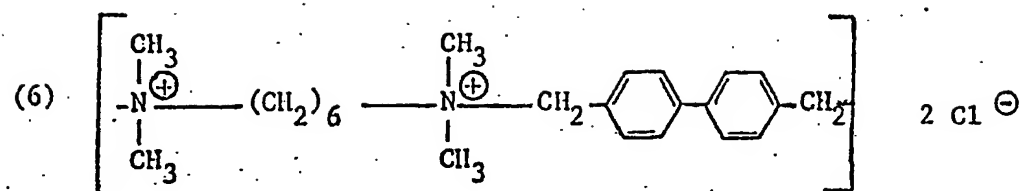
Dans les unités cationiques de formule (3) ainsi que dans les formules suivantes, il peut s'agir également d'isomères ou de mélanges d'isomères, car le reste diphenyle peut être substitué avec les groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) à différents endroits. Pour ne pas énumérer à chaque fois tous les isomères, on ne donne à chaque fois que l'isomère p,p'-substitué.

En particulier on peut citer par exemple les sels d'ammonium quaternaire polymères ayant les unités récurrentes de formules suivantes :

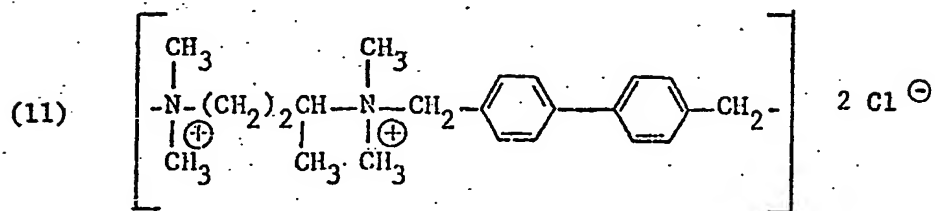
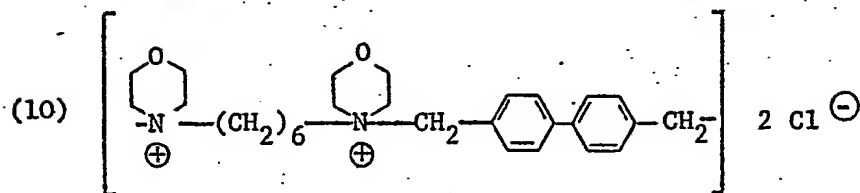
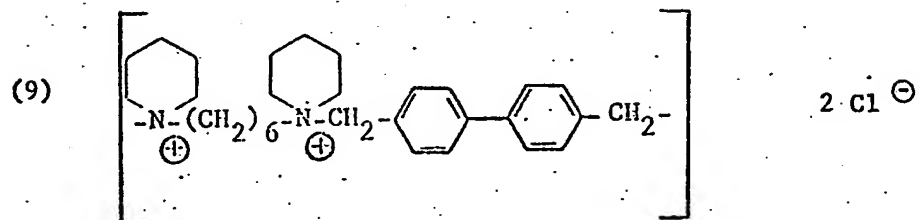


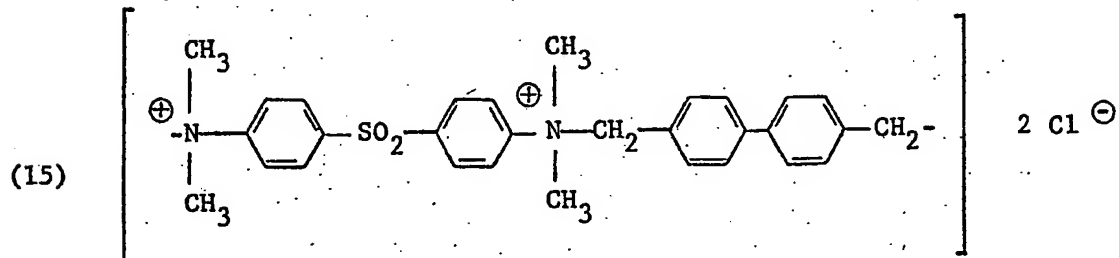
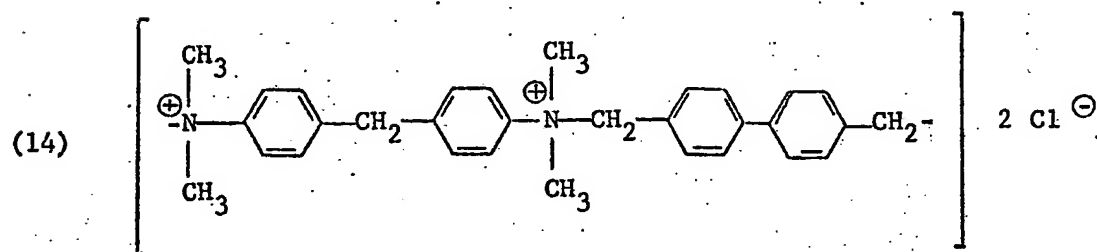
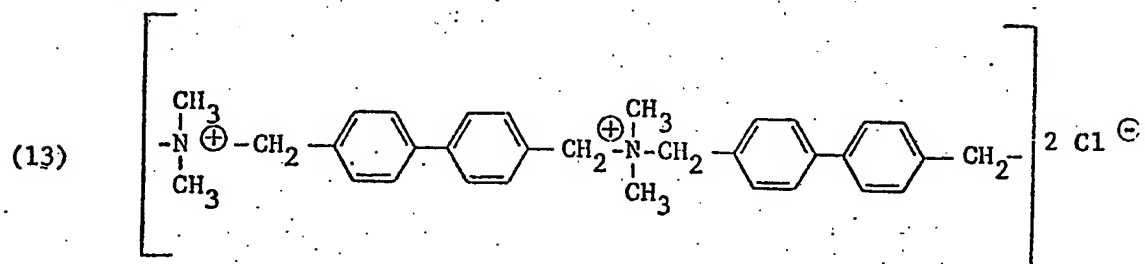
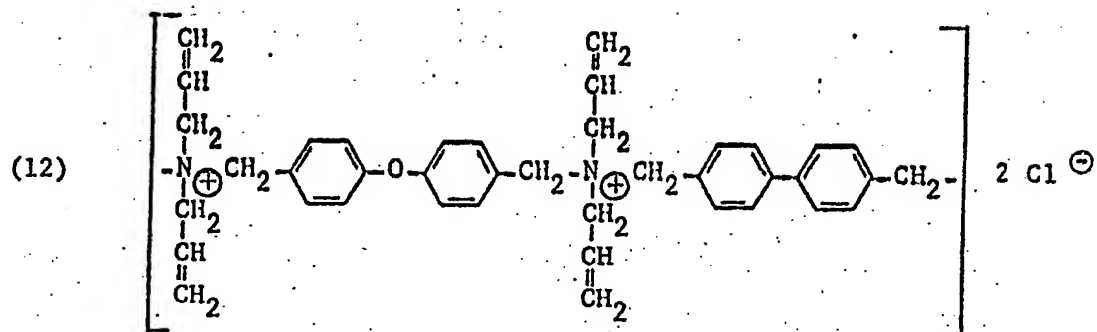
où m_1 est de 1 à 12 et X est un halogène

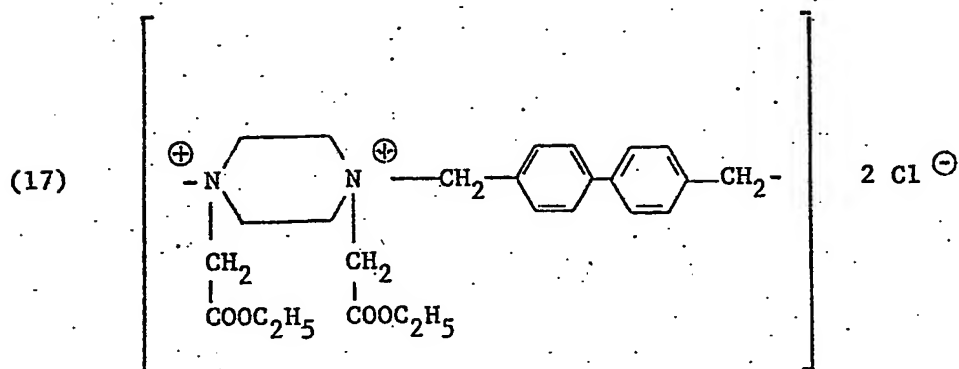
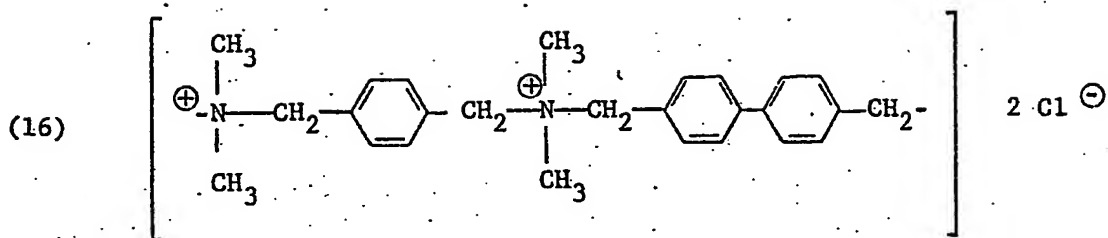




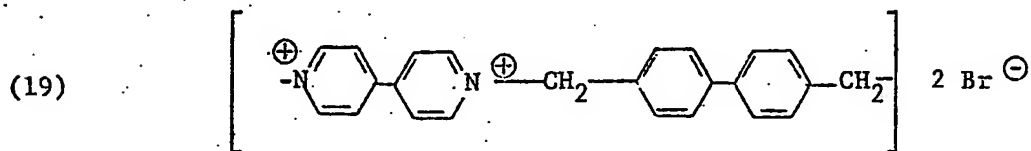
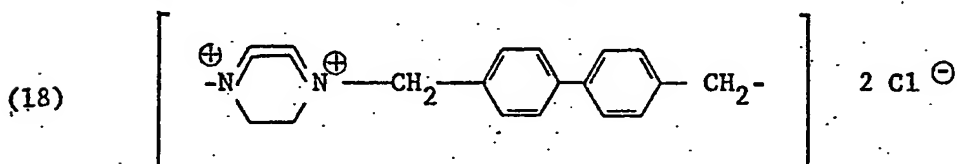
où x est égal à au moins 1 ;

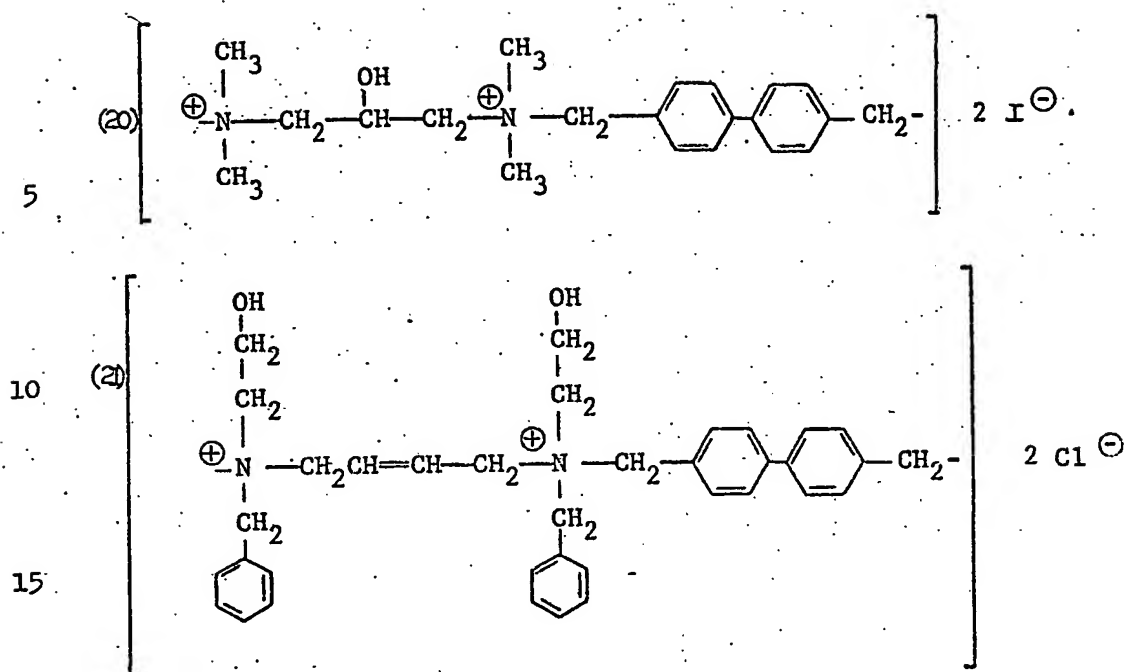






Le composé de formule (17) est de préférence préparé par réaction de pipérazine avec le 4,4'-(bischlorométhyl)-diphényle et quaternisation subséquente avec l'ester éthylique de l'acide chloracétique.





20 Comme anions pour les sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention conviennent tous les anions usuels inorganiques ou organiques, qui ne forment pas avec les cations de complexes difficilement solubles, car les sels d'ammonium doivent être de préférence solubles dans l'eau. On peut

25 citer par exemple les anions des acides minéraux ou des acides organiques de faible poids moléculaire. Conviennent par exemple les anions d'halogènes, comme I^- , Br^- et surtout Cl^- ou le méthylsulfate (CH_3SO_4^-), l'éthylsulfate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$)

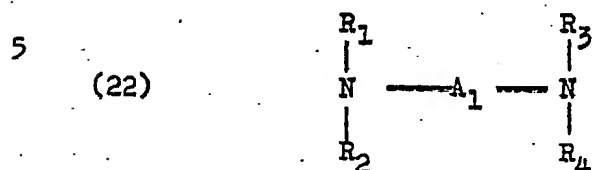
30 et le toluènesulfonate ou le nitrate et le sulfate.

Les sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention peuvent présenter des poids moléculaires de 400 ou 500 à 50000, de préférence jusqu'à 25000 et surtout d'environ 1500 à environ 20000. La préparation des sels d'ammonium peut

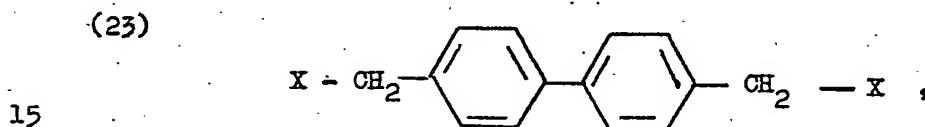
35 avoir lieu selon des méthodes connues, en faisant réagir par exemple des diamines avec les composés dihalogénés correspondants dans des rapports molaires d'environ 1:2 à 2:1, de

préférence dans des quantités équimolaires.

Ainsi on peut obtenir les composés de formule (1) par réaction des diamines de formule



10 où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ainsi que A_1 ont les significations données ; avec des dihalogénures de formule

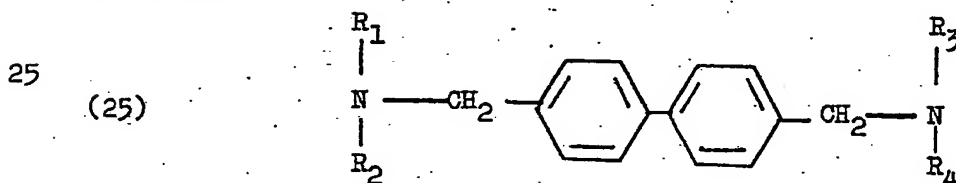


où X est un halogène.

Une autre possibilité peut être de faire réagir des dihalogénures de formule

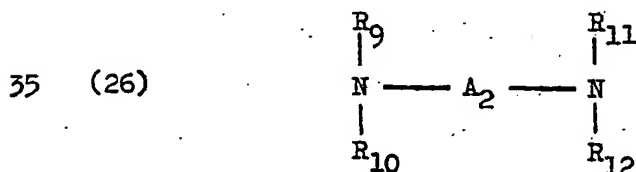


où A_1 et X ont les significations données, avec des diamines de formule



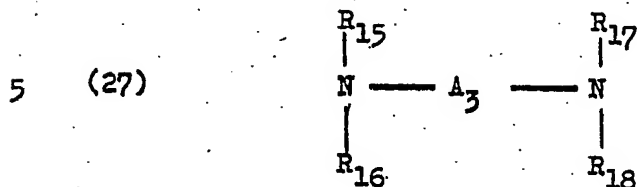
où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les significations données.

30 Pour les sels d'ammonium particulièrement appropriés de formule (2) on peut utiliser par exemple des diamines de formules

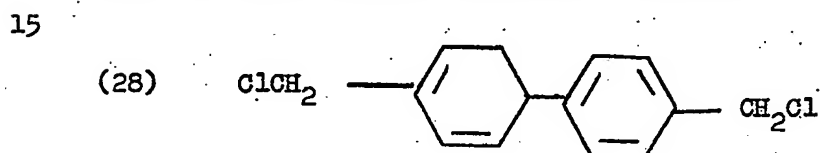


où R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} et A_2 ont les significations données, tandis que l'on utilise pour les sels d'ammonium préférés de

formule (3) des diamines de formule



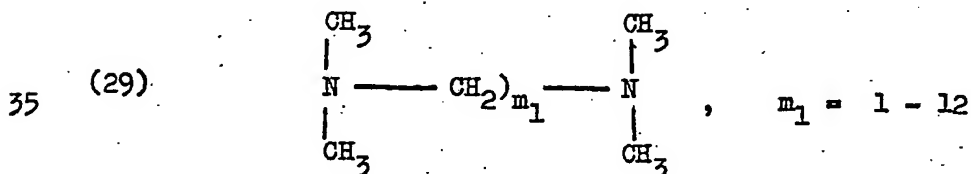
10 où R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} ainsi que A_3 ont les significations données. Comme composé dihalogéné on utilise dans ce cas un composé dichloré de formule

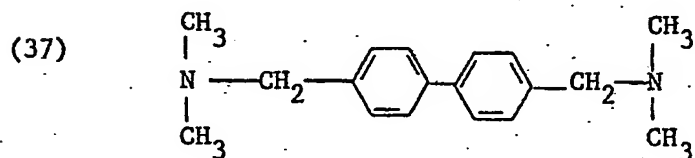
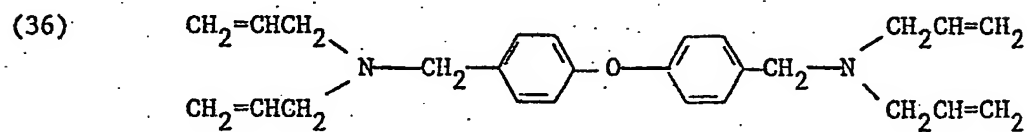
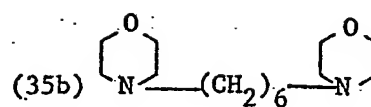
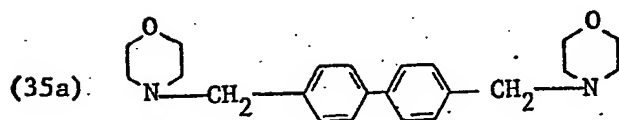
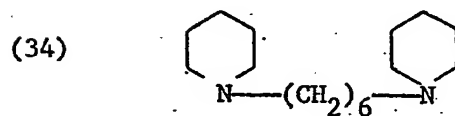
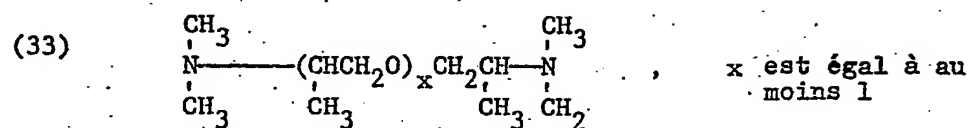
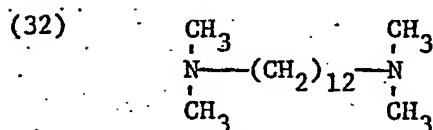
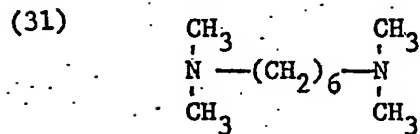
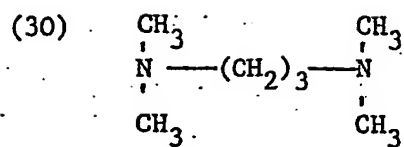


20 On peut éventuellement utiliser des isomères ou des mélanges d'isomères des composés de formule (28).

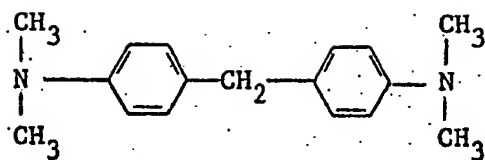
25 Les composés de formules (2) et (3) peuvent aussi être préparés en employant des composés de départ qui sont analogues aux composés de formules (24) (dihalogénures) et (25) diamines.

30 Pour la préparation des produits de réaction et des unités récurrentes de formules (4) à (21), on peut utiliser les diamines suivantes :

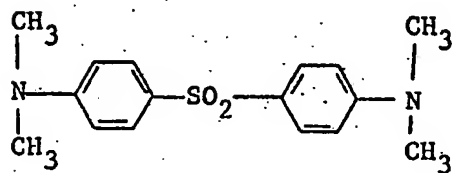




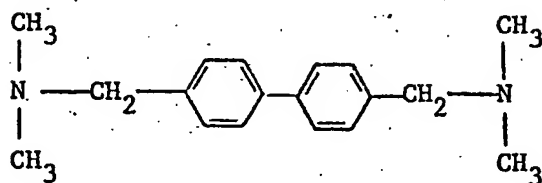
(38)



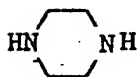
(39)



(40)



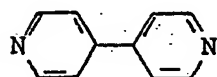
(41)



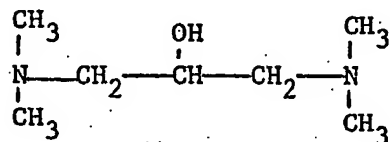
(42)



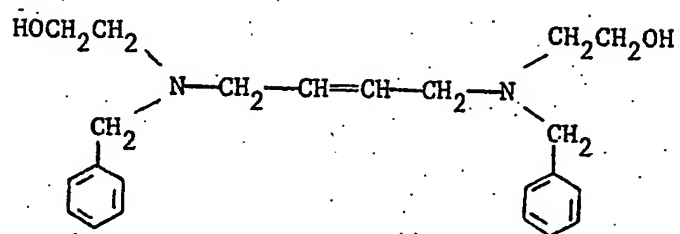
(43)



(44)



(45)



Les composés de départ (diamines, dihalogénures) pour la préparation des sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention sont en général des produits connus, facilement accessibles par la synthèse chimique.

5 Le 4,4'-bischlorométhyldiphényle est obtenu par chlorométhylation du diphényle. On peut par exemple préparer les diamines par réaction des composés α, ω -dihalogénés correspondants avec des amines secondaires, comme la diméthylamine, la pipéridine, la diallylamine ou l'hydroxyéthylbenzylamine, par
10 une N,N,N',N'-perméthylation d'une diamine primaire selon des méthodes connues, de préférence par réaction avec le formaldéhyde et l'acide formique (réaction de Leuckart). Les diamines de formule (33) sont préparées à partir de polypropylèneglycols par réaction avec 2 moles de propylèneimine. La préparation des
15 sels d'ammonium conformes à l'invention peut avoir lieu dans des solvants inertes vis-à-vis des corps participant à la réaction, par exemple dans des alcools, des glycols, des cétones comme par exemple l'acétone, ou des éthers cycliques, comme le dioxane ou le tétrahydrofurane. Parmi les alcools on préfère
20 les alcools inférieurs, en particulier le méthanol. La température de réaction dépend normalement des points d'ébullition des solvants utilisés et peut aller environ de 20 à 150°C, de préférence de 50 à 100°C.

On peut aussi éventuellement opérer dans de l'eau ou
25 dans des mélanges eau-alcool comme solvants ou dans certains cas également sans solvant.

Du fait de l'utilisation préférée de composés dichlorés bon marché et facilement accessibles lors de la préparation des sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention,
30 les sels contiennent de préférence comme anions des ions chlore. L'introduction d'autres anions peut être de préférence effectuée de telle sorte que l'on introduise d'autres anions dans les sels d'ammonium contenant des ions chlore (produits de réaction) par exemple par échange d'ions.

35 Les sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention précipitent généralement lors de la préparation sous forme de mélanges et non sous forme de composés purs. Les poids moléculaires indiqués ne peuvent de ce fait être considérés que comme poids moléculaires moyens.

Les sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention peuvent être utilisés dans des bains d'application, qui sont neutres, acides ou alcalins. Ils conviennent comme adjuvants de teinture, en particulier comme agents d'égalisation dans des procédés de teinture et d'impression de matières textiles en fibres naturelles ou synthétiques.

5

Comme matières textiles en fibres naturelles, entrent en considération celles en matières cellulosiques, en particulier en coton, et aussi en laine et en soie, tandis que les matières textiles en fibres synthétiques sont par exemple celles en polyesters de poids moléculaire élevé, par exemple en téréphtalate de polyéthylène ou en téréphtalate de polycyclohexanediméthylène ; en polyamides, comme celles en adipate d'hexaméthylènediamine, en poly- ϵ -caprolactame ou en acide ω -aminoundécanoïque ; en polyoléfines ou en polyacrylonitrile, également ^{en} polyuréthanes, en chlorure de polyvinyle, en acétate de polyvinyle, ainsi qu'en 2 1/2 acétate de cellulose et en triacétate de cellulose. Les fibres de synthèse nommées peuvent aussi être utilisées en mélange les unes avec les autres ou bien en mélange avec des fibres naturelles, comme des fibres de cellulose ou la laine. Ces matières fibreuses peuvent se présenter dans tous les états de transformation qui conviennent pour une méthode de travail en continu, par exemple sous forme de câbles, de peignés, de fils, de filés, de tissus, de tricots ou d'articles non-tissés.

10

15

20

25

30

Les préparations tinctoriales peuvent se présenter sous forme de solutions ou de dispersions aqueuses ou organo-aqueuses ou sous forme de pâtes d'impression, qui contiennent en plus d'un colorant et des sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention, d'autres additifs comme par exemple des acides, des sels, des urées et d'autres agents auxiliaires comme des produits d'oxyalcoylation d'amines grasses, d'alcools gras, d'alkylphénols, d'acides gras et d'amides d'acides gras.

35

Les sels d'ammonium quaternaire polymères conviennent particulièrement comme agents de retardement lors de la teinture des matières fibreuses en polyacrylonitrile avec des colorants cationiques, éventuellement aussi lors de la teinture de matières fibreuses en polyesters modifiées anioniquement.

Les colorants cationiques qui sont employés peuvent appartenir aux groupes les plus divers. Des colorants appropriés sont par exemple les colorants du diphenylméthane, les colorants du triphenylméthane, les colorants de rhodamine et les colorants azoïques ou anthraquinoniques contenant des groupes onium, ainsi que les colorants thiaziniques, oxaziniques, méthiniques et azométhiniques.

La teinture des matières textiles en polyacrylonitrile peut être réalisée de la manière habituelle, en introduisant le produit à teindre dans un bain aqueux chauffé à environ 50 - 60°C qui contient le colorant cationique, le sel d'ammonium quaternaire polymère, des additions de sels, comme l'acétate de sodium et le sulfate de sodium, ainsi que des acides, comme l'acide acétique ou l'acide formique, puis en élevant la température du bain de teinture en l'espace d'environ 30 minutes à approximativement 100°C, et ensuite en maintenant le bain de teinture à cette température jusqu'à ce qu'il soit épuisé. Mais on peut aussi n'ajouter le colorant basique au bain de teinture qu'ultérieurement, par exemple quand la température du bain est montée à environ 60°C. De plus, on peut aussi prétraiter le produit à teindre à une température comprise entre 40 et 100°C avec un bain, qui contient les sels et acides habituels ainsi que le sel d'ammonium polymère mais qui ne contient pas de colorant, puis seulement ajouter le colorant et réaliser la teinture à 100°C. Enfin il est possible également d'introduire le produit à teindre directement dans le bain de teinture qui est chauffé à approximativement 100°C et qui contient le sel d'ammonium polymère.

Sous le terme de matières fibreuses de polyacrylonitrile, on doit aussi comprendre les matières pour la fabrication desquelles on a utilisé en dehors de l'acrylonitrile également d'autres composés vinyliques, comme par exemple le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, le cyanure de vinylidène et les esters alkylés de l'acide acrylique, du moment que la proportion de ces autres composés vinyliques n'excède pas 20 % du poids des matières fibreuses.

Des quantités appropriées de sels d'ammonium quaternaires polymères, qui sont utilisés dans ces procédés de teinture, se situent en général entre 0,01 et 2 pourcent en poids, en particulier entre 0,05 et 1 ou bien entre 0,1 et 1 pourcent en

poids par rapport au poids des matières fibreuses.

Les teintures effectuées avec les sels d'ammonium quaternaire polymères comme agents auxiliaires sur les fibres de polyacrylonitrile se caractérisant par une très bonne égalité et présentent simultanément un bon rendement coloristique sur les fibres.

D'autres objectifs d'utilisation pour les sels d'ammonium quaternaire polymères conformes à l'invention sont : agents de réserve lors de la teinture de fibres de polyacrylonitrile ; agents dispersants par exemple pour des pigments ; émulsionnants ; agents de fixation cationiques pour améliorer les solidités au mouillé des matières fibreuses textiles cellulosiques teintes avec des colorants directs ou de dispersion, ou du papier ; agents antistatiques, en particulier pour des matières textiles contenant des fibres organiques synthétiques ; antimicrobiens ; précipitants, par exemple dans l'épuration des eaux résiduaires ou agents de floculation, par exemple pour la coagulation des dispersions aqueuses colloïdales, par exemple des dispersions de colorants.

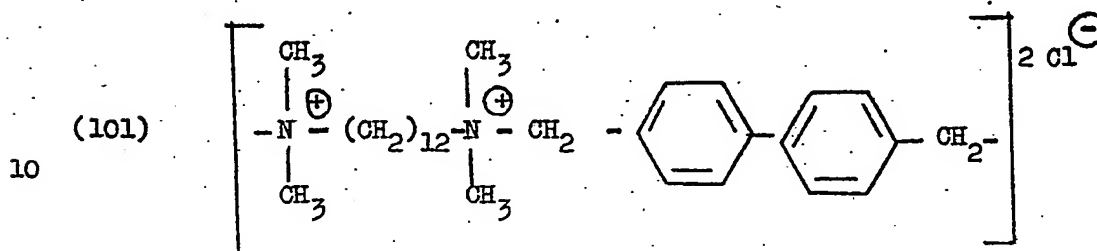
Les sels d'ammonium quaternaire polymères peuvent être utilisés en particulier dans des procédés de teinture et d'impression de matières textiles contenant des fibres naturelles ou synthétiques, par exemple lors de la teinture de matières textiles en fibres de polyacrylonitrile ; dans les procédés de fixation de colorants ; dans les procédés d'ennoblissement, en particulier pour rendre antistatiques les matières textiles contenant des fibres organiques synthétiques ou aussi dans les procédés d'épuration des eaux résiduaires, où ils peuvent être employés comme agents de précipitation, ainsi que dans les procédés de coagulation, par exemple de dispersions aqueuses colloïdales, comme agents de floculation.

Dans les exemples suivants les parties et les pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemple 1

a) On chauffe à la température de reflux pendant 24 heures 109 g (0,435 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et 111 g (0,435 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-diaminododécane dans 440 ml de méthanol.

Puis le solvant est chassé par distillation et on sèche le résidu à 40°C. Le produit de réaction se dissout dans l'eau en donnant une solution limpide. Rendement : 220 g (100 % de la théorie) d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule



Viscosité : $\eta = 0,54$ (25°C, méthanol, $[\text{dl/g}]$)

Poids moléculaire moyen : 7900

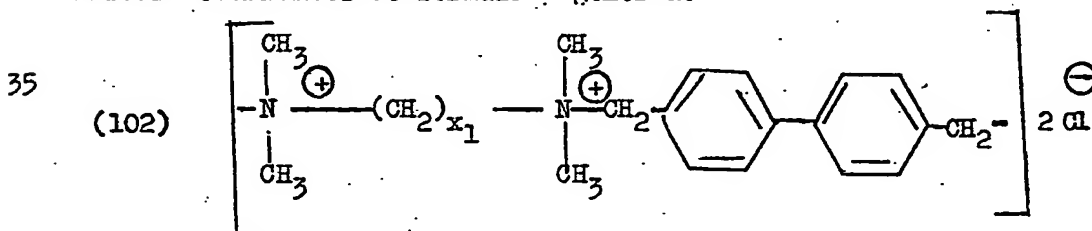
La viscosité dans cet exemple et dans les exemples suivants est la viscosité inhérente. Les valeurs de mesure se rapportent à des solutions à 0,5 % (p/v) dans le méthanol.

Les poids moléculaires moyens ont été déduits de la viscosité.

b) Dans un deuxième essai avec les mêmes réactifs on obtient un produit de réaction ayant une viscosité $\eta = 0,52$ (25°C, méthanol, $[\text{dl/g}]$) et un poids moléculaire moyen de 7600.

c) Dans un troisième essai avec les mêmes réactifs (rapport molaire diamine : dihalogénure 2:1), on obtient un produit de réaction ayant une viscosité $\eta = 0,10$ (25°C, méthanol, $[\text{dl/g}]$) et un poids moléculaire moyen de 1500.

Par réaction analogue du 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle avec l'éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane, le 1,6-diaminohexane, le 1,8-diaminooctane et le 1,10-diaminodécane N,N,N',N'-tétraméthylsubstitués, on obtient avec un rendement également quantitatif des produits de réaction ayant des unités récurrentes de formule générale



Dans le tableau I suivant sont indiquées les valeurs de η , de la viscosité et du poids moléculaire moyen.

Tableau I

| Exemple | η | $\eta_{25^\circ\text{C}}$, méthanol [dl/g] | Poids moléculaire moyen |
|---------|--------|--|----------------------------|
| 1 d | 2 | 0,09 | 1300 |
| 1 e | 3 | 0,40 | 5900 |
| 1 f | 4 | 1,26 | 19000 |
| 1 g | 6 | 1,35 | 19800 |
| 1 h | 8 | 0,44 | 6500 |
| 1 i | 10 | 0,46 | 6600 |

158

Exemple 2

On chauffe à la température de reflux pendant 24 heures dans 100 ml de méthanol 12,7 g (0,05 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane et 11,5 g (0,045 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle.

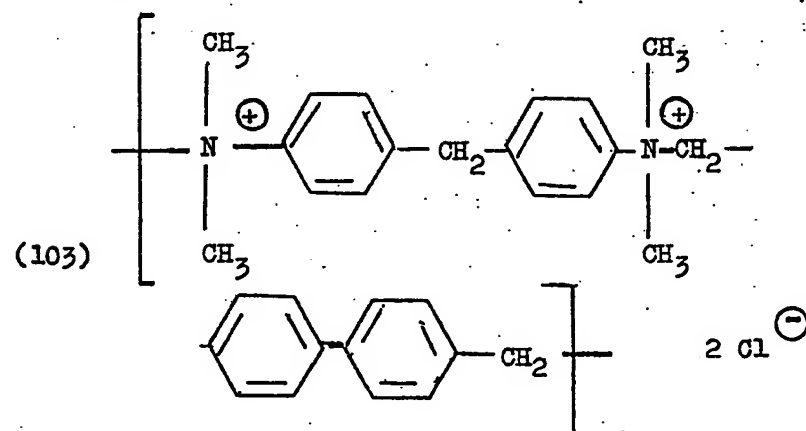
20

Puis on chasse le solvant par distillation, on reprend le résidu dans 150 ml d'éther et on agite, puis on filtre et on sèche sous vide à 40°C. On obtient une poudre qui se dissout dans l'eau en donnant une solution limpide.

25

Rendement : 23,7 g (98 % de la théorie) d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule

30



35

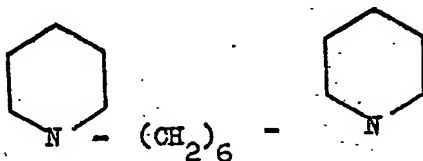
Viscosité η : 0,13 (25°C, méthanol, [dl/g])

Poids moléculaire moyen : 1900 .

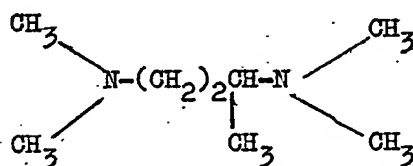
Exemple 3

On procède comme décrit dans l'exemple 1 et on fait réagir des quantités équivalentes de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle avec les diamines de formules suivantes :

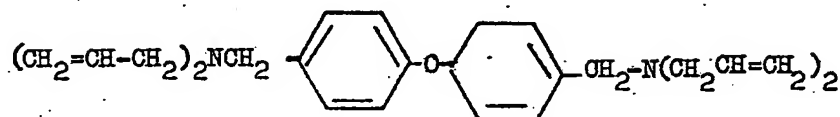
a. (104)



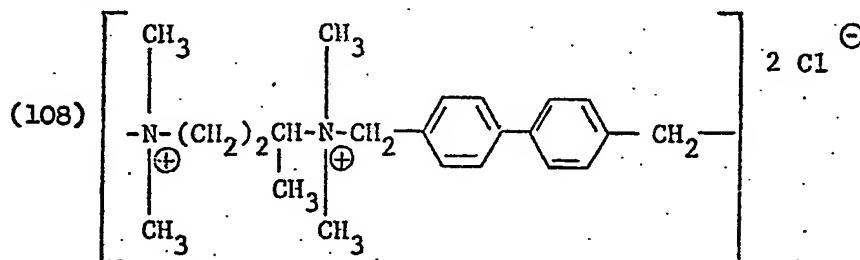
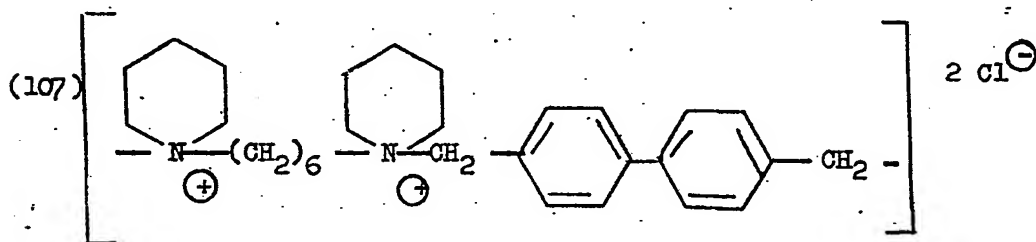
b. (105)

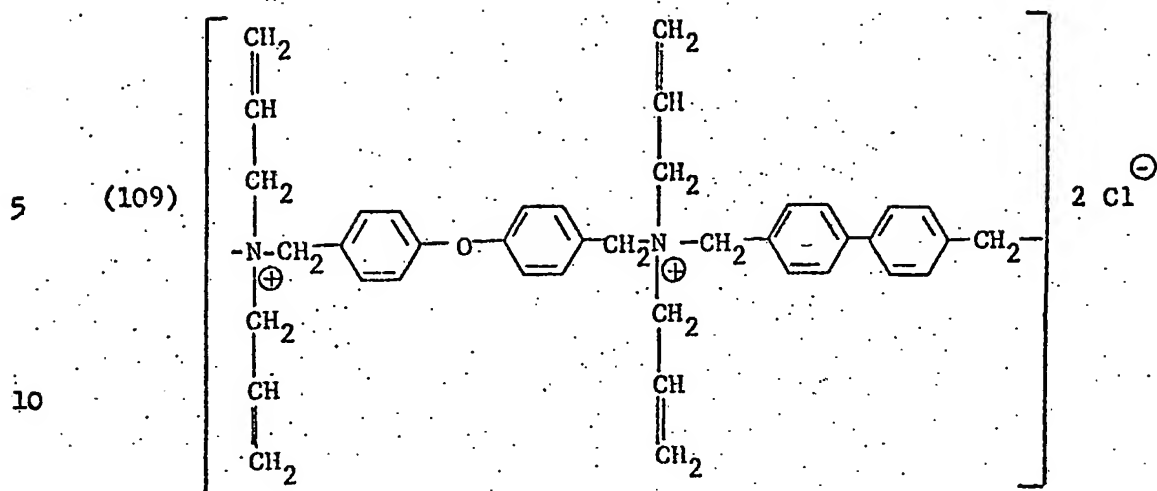


c. (106)



On obtient avec un rendement quantitatif des produits de réaction ayant des unités récurrentes de formules



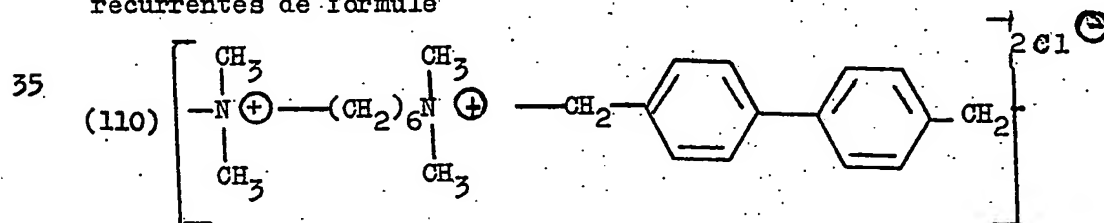


- 15 Viscosités : a. $\eta = 0,23$
 25°C, méthanol
 $[\eta]$ dl/g b. $\eta = 0,19$
 c. $\eta = 0,12$

- 20 Poids moléculaires moyens : a. 3400
 b. 2800
 c. 1700

Exemple 4

- 25 a) On chauffe au reflux sous agitation 86,15 g (0,5 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyldiaminohexane et 125,5 g (0,5 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle dans 300 ml de méthanol. Dans le mélange réactionnel qui devient plus visqueux à mesure que le temps de réaction augmente, on ajoute 200 ml supplémentaires
- 30 de méthanol. Après 24 heures de reflux, la réaction est terminée et on chasse le solvant par distillation. On obtient 212 g (100 % de la théorie) d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule



Le produit se dissout dans l'eau en donnant une solution claire.

Viscosité : $\eta = 1,54$ (25°C, méthanol, [dl/g])

Poids moléculaire moyen : 23 000

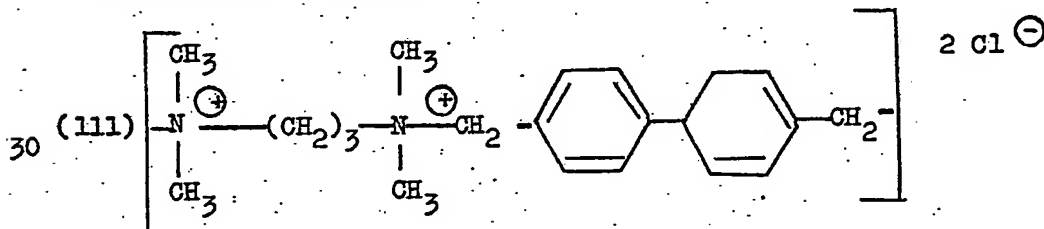
- 5 b) On dissout 25,12 g (0,1 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle dans 80 ml d'acétone et on chauffe à la température de reflux (56°C). En agitant, on ajoute en l'espace d'une minute 17,23 g (0,1 mole) de 1,6-bis-(diméthylamino)-hexane, dissous dans 20 ml d'acétone. Il se déclenche une réaction exothermique et en même temps il commence à se déposer un précipité incolore. Après 4 heures à la température de reflux, la réaction est terminée, on filtre le précipité et on le sèche. On obtient 42,3 g (100 % de la théorie) d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule (110). Le produit est une poudre blanche hygroscopique, qui se dissout dans l'eau en donnant une solution claire.

Viscosité : $\eta = 0,30$ (25°C, méthanol, [dl/g])

Poids moléculaire moyen : 4400

Exemple 5

- 20 a) On chauffe à 60°C en agitant pendant 30 heures 12,56 g (0,05 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et 13 g (0,1 mole) de 1,3-bis-(diméthylamino)-propane. On obtient un mélange réactionnel visqueux, que l'on met en suspension dans 50 ml d'eau et qui est éclairci par filtration. Le filtrat est évaporé à sec. On obtient 16 g d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule :



Rendement : 62,2 % de la théorie

Viscosité : $\eta = 0,14$ (25°C, méthanol, [dl/g])

35 Poids moléculaire moyen : 2000

De manière analogue, mais en utilisant un solvant, on obtient les produits de réaction du 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et des diamines indiquées dans le tableau II.

Tableau II

| Exemple | Diamine | Conditions de réaction | Rendement (% de la théorie) | Viscosité η | Poids moléculaire moyen |
|---------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|
| b | $(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2$ | 1 h. acétone, 56°C | 100 | 0,26 | 3800 |
| c | $(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2$ | 4 h. acétone, 56°C | 100 | 0,30 | 4400 |
| d | $(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2$ | 4 h. acétone ¹⁾ 56°C | 93,3 | 0,26 | 3800 |
| e | $(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2$ | 4 h. acétone, 20°C | 98,2 | 0,31 | 4500 |
| f | $(CH_3)_2N(CH_2)_{12}N(CH_3)_2$ | 24 h., méthanol, 63°C | 100 | 1,54 | 23000 |
| g | $(CH_3)_2N(CH_2)_{12}N(CH_3)_2$ | 24h. méthanol acétone V/V 1:1, 60°C | 49,4 | 0,11 | 1600 |

1) Addition de la diamine pendant une heure et demie

On procède comme dans l'exemple 4 et on fait réagir des quantités équimolaires de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et d'une des diamines indiquées ci-dessous

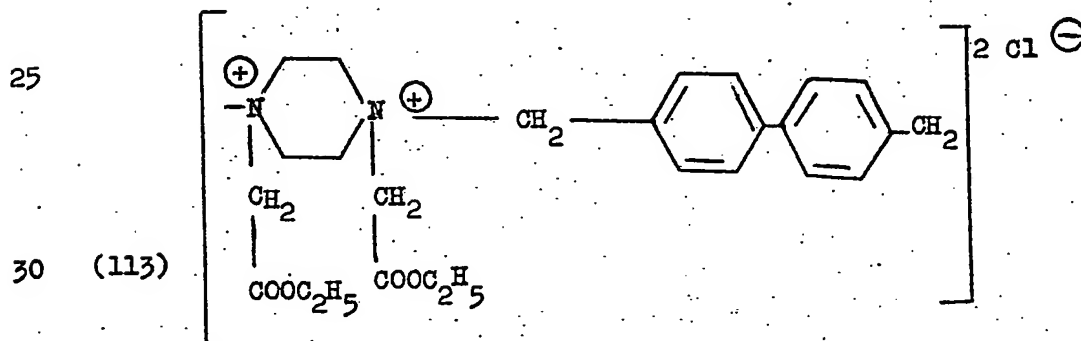
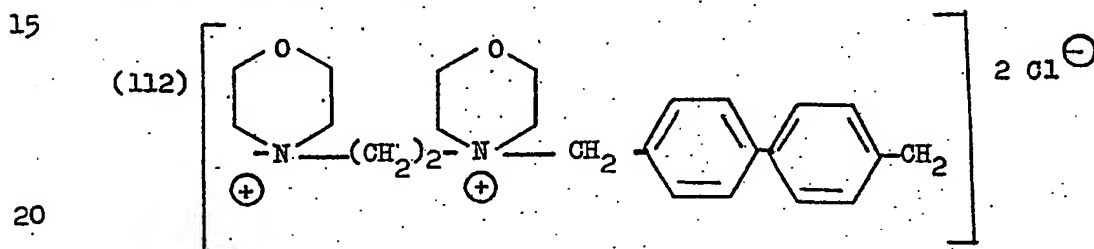
Exemple 6

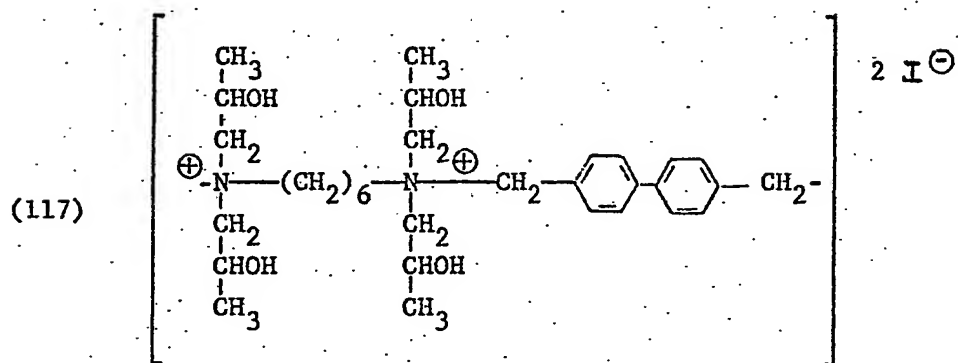
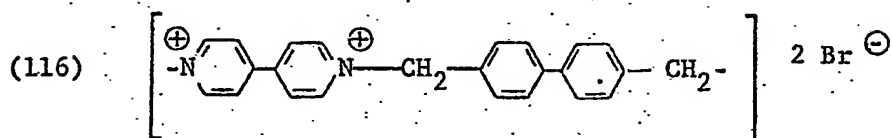
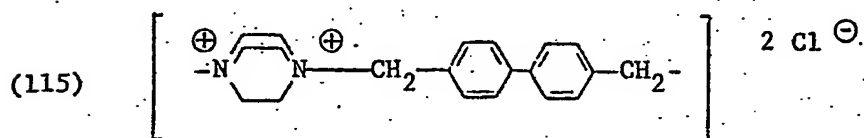
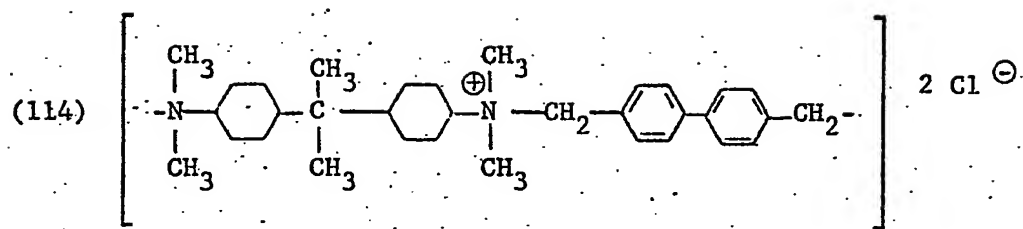
Tableau III

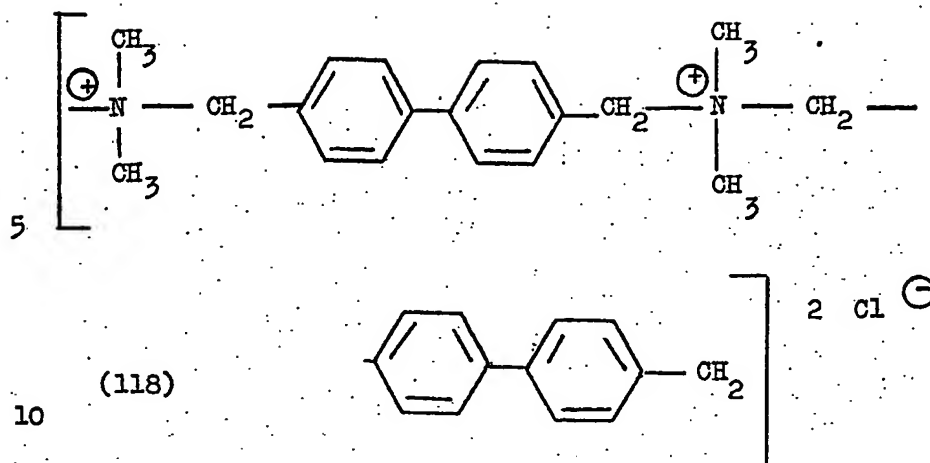
| Exemple | Diamine | Conditions de réaction | Rendement (% de la théorie) | Viscosité η | Poids moléculaire moyen |
|---------|---------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|
| (a) | | 24 h., méthanol, 60°C | 25 | 0,06 | 900 |
| (b) | | 26 h. méthanol, 60°C | 100 | 0,04 | 600 |
| (c) | | 27 h. méthanol, 60°C | 100 | 0,35 | 5100 |
| (d) | | 4 h., acétone, 56°C | 71 | 0,05 | 700 ¹⁾ |
| (e) | | 4 h. acétone-trile, 65-70°C | 100 | - | - ¹⁾²⁾³⁾ |
| (f) | | 56 h., méthyl-éthylcétone, 80°C | 7 | 0,08 | 1100 ⁴⁾⁵⁾ |
| (g) | | 24 h. méthanol, 60°C | 100 | 0,51 | 7500 |

- 1) les produits de réaction précipitent pendant la réaction. Quand la réaction est terminée, on les sépare par filtration et on les sèche.
- 2) Composé difficilement soluble : structure chimique déterminée en s'appuyant sur l'analyse élémentaire, le spectre infra-rouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire
- 3) On a utilisé le 4,4'-bis-(bromométhyl)-diphényle
- 4) On a extrait le produit quaternaire du mélange réactionnel avec de l'eau
- 5) On a utilisé le 4,4'-bis- (iodométhyl)-diphényle
- 6) On quaternise ensuite le produit de réaction avec l'ester éthylique de l'acide chloracétique.

Les produits de réaction des exemples 6a à 6g peuvent être représentés par les formules structurales suivantes (unités récurrentes) :

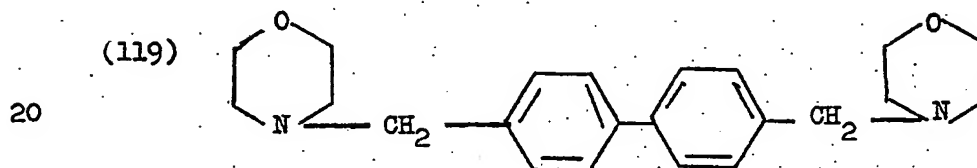






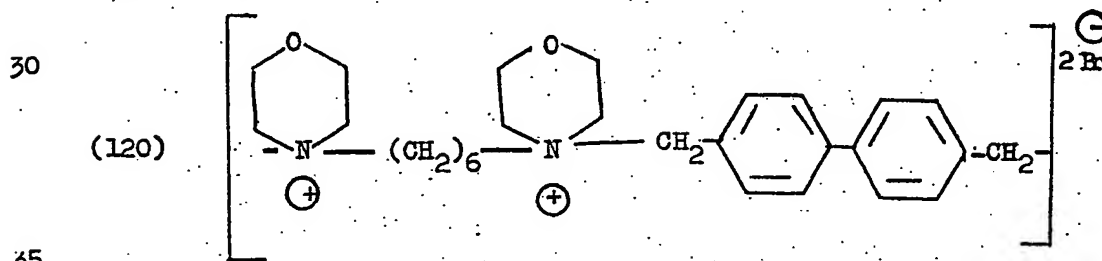
Exemple 7

15 On chauffe au reflux pendant 24 heures 35,2 g (0,1 mole)
de la diamine de formule



25 et 24,4 g (0,1 mole) de 1,6-dibromohexane dans 300 ml de méthanol. Puis on chasse le solvant par distillation et on reprend le résidu dans de l'éther, pour éliminer les fractions insolubles dans l'eau.

On obtient un produit de réaction soluble dans l'eau ayant des unités récurrentes de formule



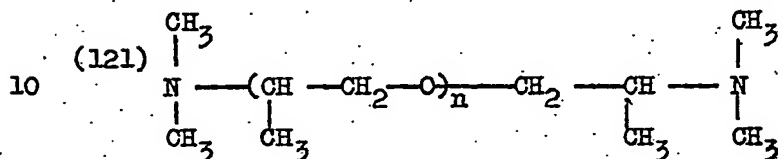
Rendement : 30 % de la théorie

Viscosité : $\eta = 0,06$ (20°C, méthanol, [dl/g])

Poids moléculaire moyen : 900

Exemple 8

- 5 On fait réagir à la température de reflux pendant 24 heures et dans le méthanol des quantités équimolaires d'une diamine de formule



- 15 et de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle. Après élimination du solvant on obtient des produits de réaction ayant des unités récurrentes de formule

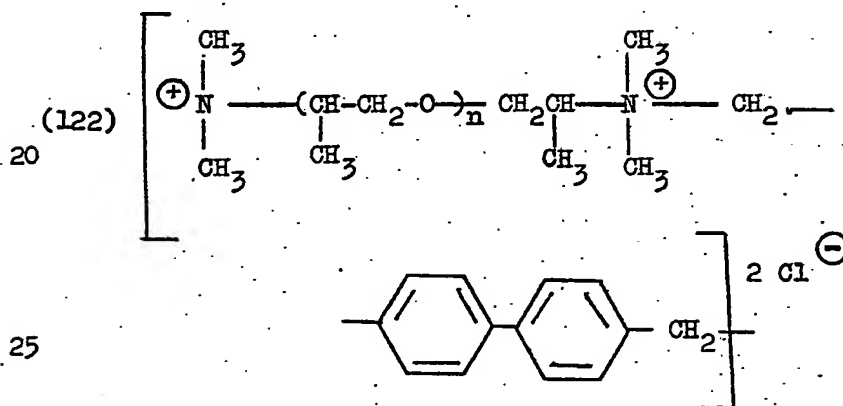


Tableau IV



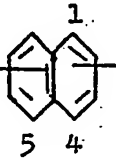
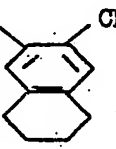
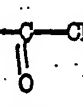
30

| Exem- ple | n | Rendement % de la théorie | Viscosité η | Poids moléculaire moyen |
|--------------|------|---------------------------------|---------------------|----------------------------|
| a | 2,6 | 100 | 0,30 | 4400 |
| b | 5,6 | 100 | 0,21 | 3100 |
| c | 33,1 | 100 | 0,68 | 10000 |

Exemple 9

On chauffe à la température de reflux et pendant 24 heures dans de l'acétone des quantités équimolaires des dichlorures indiqués dans le tableau V et de 4,4'-bis-(diméthylaminométhyl)-diphényle. Au cours de la réaction le produit de réaction précipite. Quand la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel, on filtre le produit de réaction précipité et on le sèche.

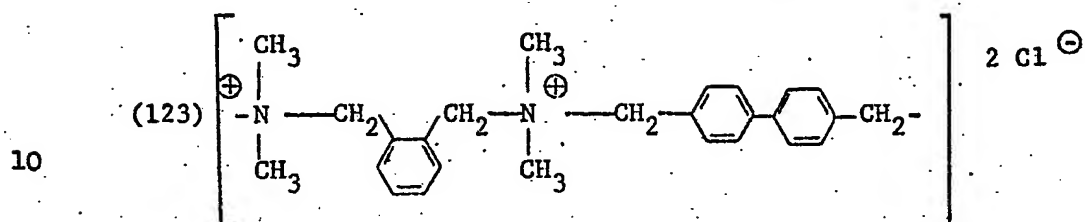
Tableau V

| Exemple | Dichlorure | Rendement (% de la théorie) | Viscosité | Poids moléculaire moyen |
|---------|---|-----------------------------|-----------|-------------------------|
| (a) | $\text{Cl}-\text{CH}_2$  CH_2-Cl | 88,3 | 0,36 | 5300 |
| (b) | $\text{Cl}-\text{CH}_2$  CH_2-Cl | 94,3 | 0,29 | 4300 |
| (c) | $\text{Cl}-\text{CH}_2$  CH_2-Cl <p>(rapport des isomères 1,4 : 1,5 égal à 40 : 60)</p> | 100 | 0,19 | 2800 |
| (d) | $\text{Cl}-\text{CH}_2$  CH_2-Cl | 100 | 0,22 | 3200 |
| (e) | $\text{Cl}-\text{CH}_2$  CH_2-Cl <p>1)</p> | 70,5 | 0,07 | 1000 |

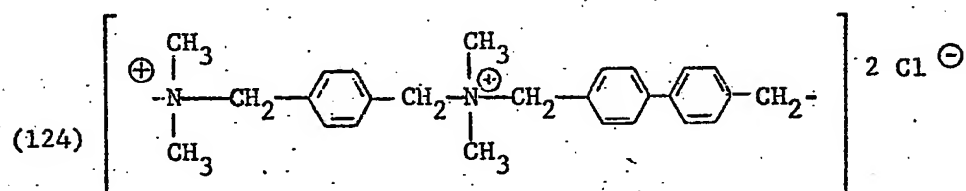
1) Conditions de réaction : 24 heures dans l'acétone à température ambiante (20 à 25°C)

Les produits de réaction des exemples 9a à 9e peuvent être représentés par les formules structurales suivantes (unités récurrentes).

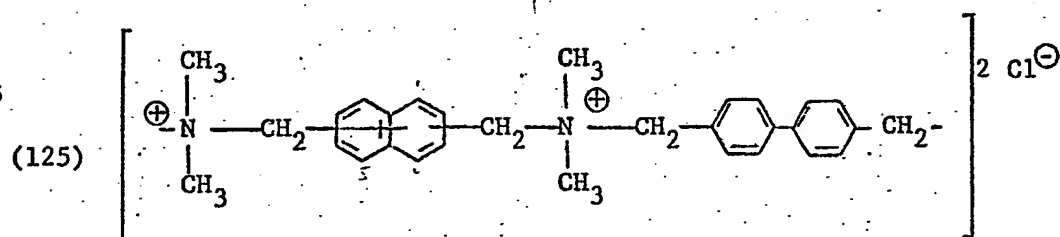
5



15



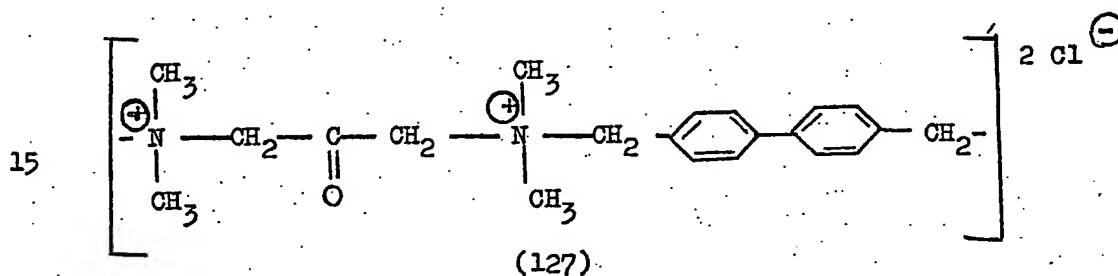
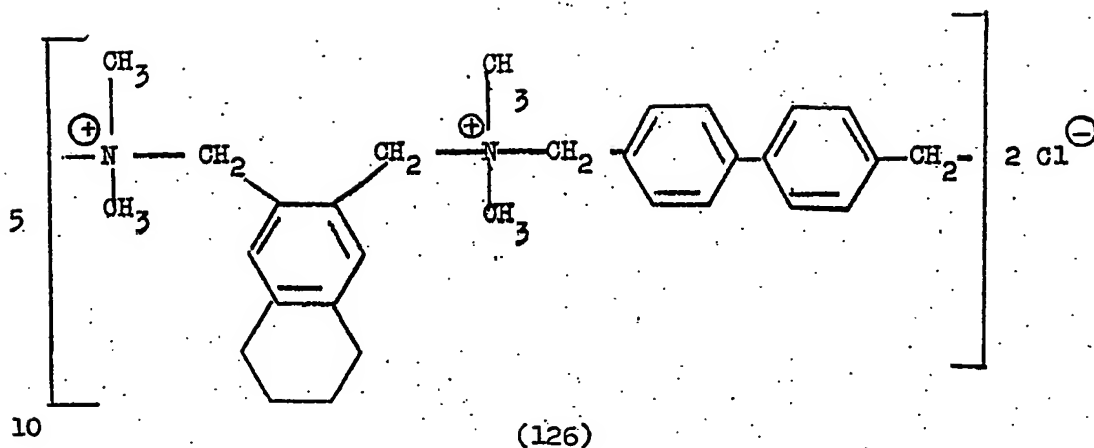
25



35

(Isomères 1,4 : 1,5 40:60)

35

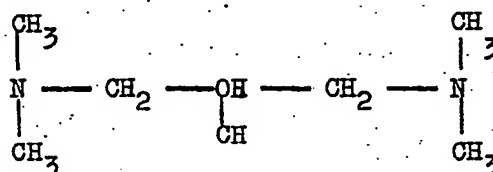


Exemple 10

20

On chauffe au reflux (56°C) pendant 48 heures dans de l'acétone des quantités équimolaires de la diamine de formule

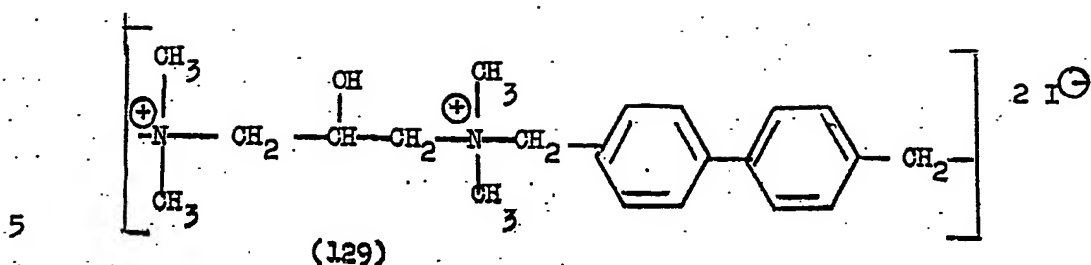
25 (128)



30 et de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle avec 1,1 équivalent d'iodure de sodium.

Puis on filtre la solution de réaction. On chasse le solvant par distillation et on obtient comme résidu un produit de réaction incolore ayant des unités récurrentes

35 de formule



Rendement : 72,7 % de la théorie

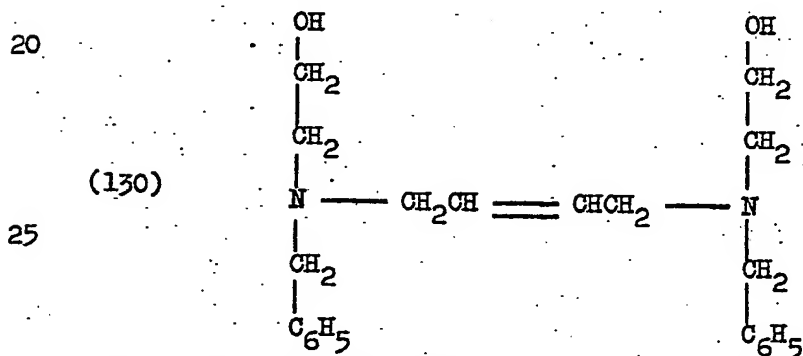
10 L'iodure peut être transformé en chlorure correspondant par réaction avec du chlorure d'argent fraîchement précipité (24 heures dans le méthanol à 64°C, puis filtration, élimination du solvant et séchage du produit restant).

Viscosité : $\eta = 0,38$ (25°C, méthanol [dl/g])

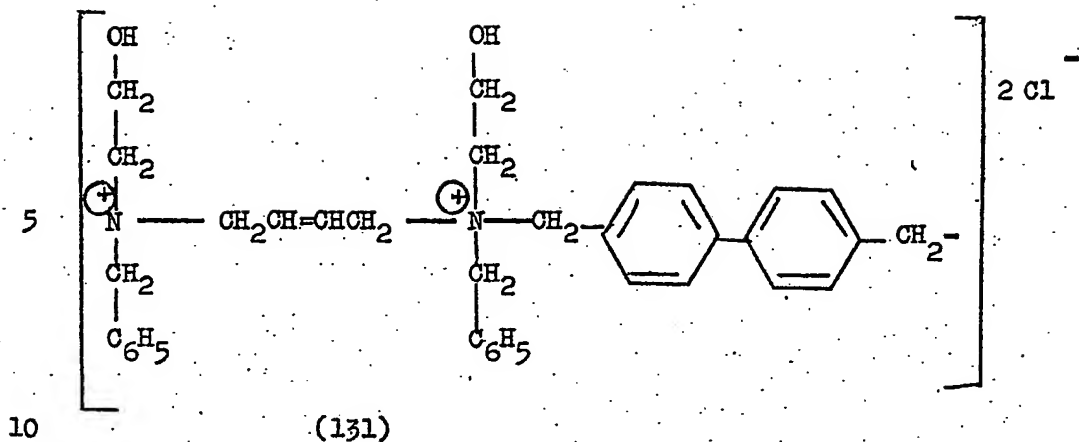
Poids moléculaire moyen : 4100

15 Exemple 11

On chauffe à la température de reflux (56°C) pendant 24 heures dans l'acétone des quantités équimolaires de la diamine de formule



30 et de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle, Quand la réaction est terminée, on élimine le solvant par distillation et on extrait le résidu avec de l'eau chaude. A partir de la solution aqueuse on obtient, après élimination de l'eau, un produit de réaction incolore ayant des unités récurrentes de formule



Rendement : 47,7 % de la théorie

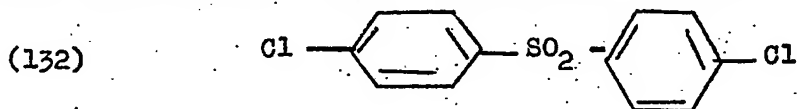
Viscosité : $\eta = 0,1$ (25°C, méthanol [dl/g])

Poids moléculaire moyen : 1400

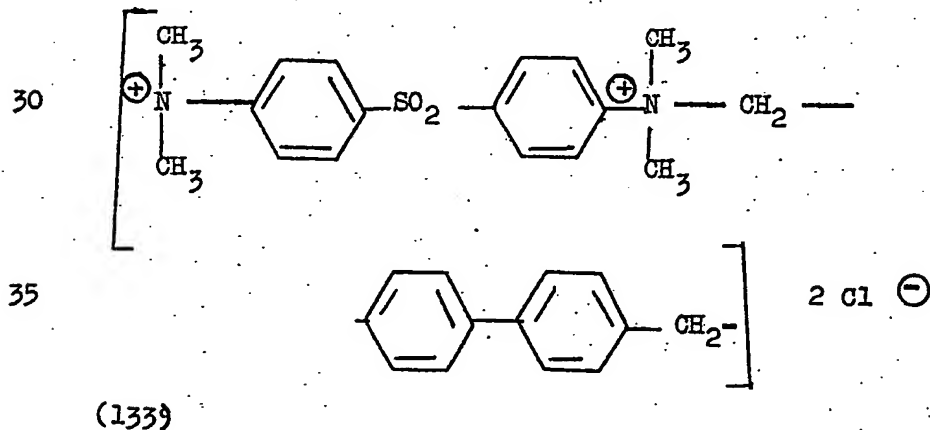
- 15 Le spectre infra-rouge (KBr) montre des bandes d'absorption à 3310, 3050, 2960, 2740, 2620, 1970, 1925, 1835, 1660, 1615, 1590, 1505, 1460, 1220, 1090, 1055, 1010, 960, 930, 815, 755, 705 et 665 cm^{-1} .

Exemple 12

- 20 On fait réagir comme décrit dans l'exemple 9 des quantités équimolaires du composé dichloré de formule



- 25 et de 4,4'-bis-(diméthylaminométhyl)-diphényle. On obtient un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule :

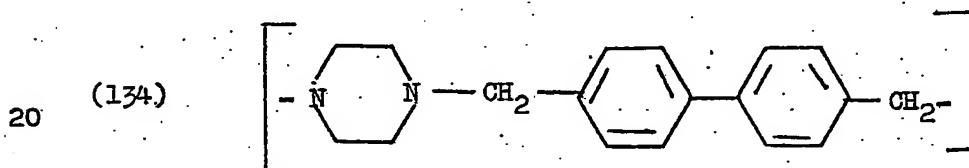


Rendement : 23 % de la théorie

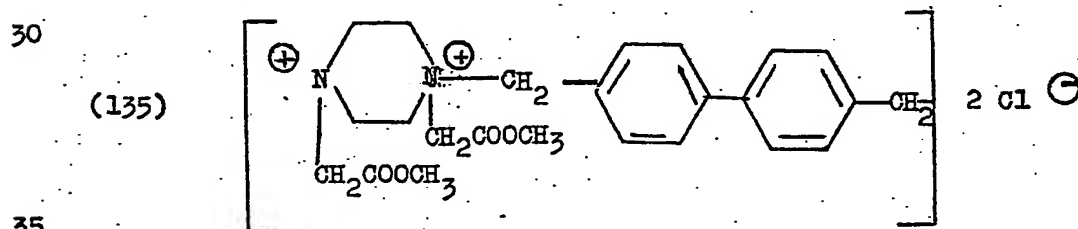
Le produit n'est pas suffisamment soluble dans le méthanol, de sorte que l'on n'a pas pu déterminer les valeurs de la viscosité dans ce solvant. Le spectre infra-rouge (KBr) montre des bandes d'absorption à : 3470, 3280, 1615, 1565, 1465, 1375, 1240, 1120, 1075, 1040, 995, 970, 825, 735, 600, 575, 505, 475 et 420 cm^{-1} .

Exemple 13

On introduit dans 200 ml de benzène 25,5 g (0,1 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et 8,88 g (0,1 mole) de pipérazine avec 11,7 g de carbonate de sodium et on chauffe à 60°C en agitant pendant 20 heures. Quand la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante (20 à 25°C), on filtre, on lave le résidu avec 400 ml d'eau et ensuite on le sèche. On obtient 14,7 g (55,6 % de la théorie) d'un composé ayant des unités récurrentes de formule



On chauffe à 80-90°C en agitant pendant 15 heures 3,97 g (0,015 mole) de ce produit de réaction avec 13,04 g (0,12 mole) d'ester méthylique d'acide chloracétique. Quand la réaction est terminée, on refroidit le mélange réactionnel et on extrait le mélange réactionnel avec 100 ml d'eau. Après évaporation de la solution aqueuse on obtient 101 g (14 % de la théorie) d'un produit de réaction ayant des unités récurrentes de formule



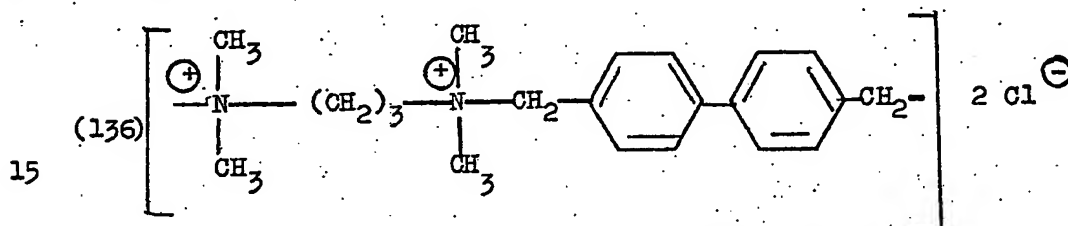
Viscosité : $\eta = 0,17$ (25°C, méthanol $[\text{dl/g}]$)

Poids moléculaire moyen : 2500

Exemple 14

On chauffe à 95°C dans 200 ml d'eau pendant 24 heures 50,23 g (0,2 mole) de 4,4'-bis-(chlorométhyl)-diphényle et 26,05 g (0,2 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-diaminopropane. Le produit de réaction, que l'on obtient lorsque la réaction est terminée et que l'on a refroidi à la température ambiante (20 à 25°C) peut être ensuite dilué dans de l'eau, par exemple dans 100 ml et peut être ainsi directement utilisé dans les différentes applications.

Le produit de réaction obtenu contient les unités récurrentes de formule



Teneur en matières sèches de la solution aqueuse (après dilution avec 100 ml d'eau) :

calculé : 21,6 % (g/g)

trouvé : 22,6 %

teneur en chlore (titrage) : calculé (quaternisation complète) : 4,0 % , trouvé 3,9 % .

Par élimination de l'eau ou précipitation par l'acétone on obtient le produit de réaction de formule (136) en tant que tel.

Rendement : 100 % de la théorie

Viscosité : $\eta = 0,42$ (25°C, méthanol [η dl/g])

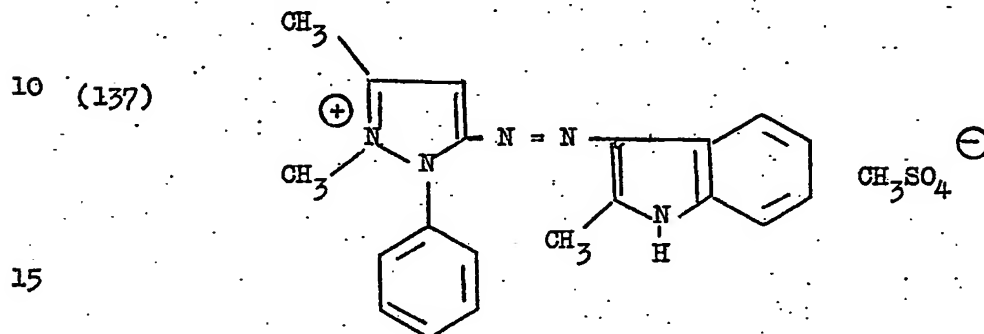
Poids moléculaire moyen : 6300 .

A la place de l'eau comme solvant, on peut aussi employer des mélanges d'eau et d'autres solvants, en particulier ceux qui sont miscibles à l'eau de façon homogène, par exemple l'isopropanol, et améliorer ainsi l'homogénéité du mélange réactionnel.

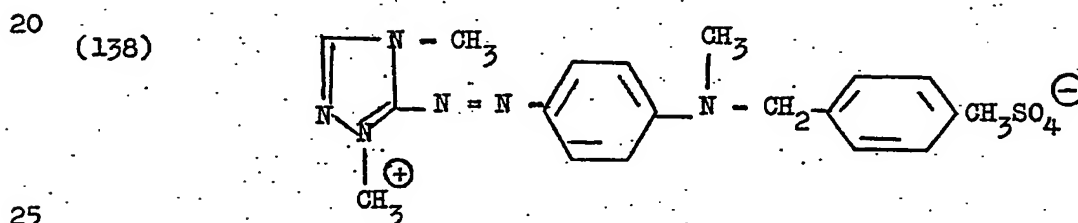
On peut ainsi obtenir des produits analogues ayant des poids moléculaires moyens allant de 8800 à 15200 .

Exemple 15

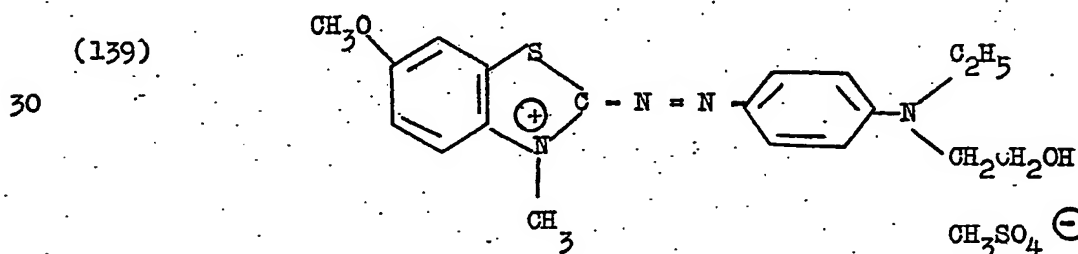
On traite à 98°C pendant 20 minutes 5 g d'un tissu de polyacrylonitrile (Orlon 42- Du Pont) dans un appareil de teinture dans 200 ml d'un bain, qui contient 0,01 g d'un agent auxiliaire de formule (101) (exemple 1a) et qui a été ajusté à une valeur de pH de 4 avec de l'acide acétique à 80 %, et le tissu est agité continuellement. Puis on ajoute au bain le mélange de colorants suivant comprenant : 0,007 g du colorant de formule



0,007 g du colorant de formule



0,01 g du colorant de formule



en maintenant la température à 98°C.

On teint alors pendant 60 minutes à cette température, on refroidit lentement le bain à 60°C et on rince et sèche le tissu. Du fait de l'addition de l'agent auxiliaire (agent de

retardement), on obtient une lente montée de la teinte de nuance égale sur la fibre. Le refroidissement usuel après le prérétrécissement n'est plus nécessaire. La teinte grise obtenue se caractérise par un unisson remarquable, un bon tranchage et par de bonnes solidités au mouillé. On obtient de la même manière de bons effets avec les produits de réaction des exemples 1 à 14 .

Exemple 16

On introduit 10 g d'un tissu de polyacrylonitrile (Orlon 42-Du Pont) dans un appareil de teinture dans 400 ml d'un bain, qui contient 0,01 g d'un agent auxiliaire conforme à l'exemple 1 (h) et 0,5 g de sulfate de sodium et qui a été ajusté à une valeur de pH de 4 avec de l'acide acétique à 80 % . En remuant continuellement, on traite le substrat pendant 10 minutes à 70°C, puis on ajoute 0,15 g du colorant (137) dans le bain. Ensuite on chauffe le bain de teinture en l'espace de 30 minutes à 98°C et on teint le tissu pendant 20 minutes à cette température. Pour le nuancage de la teinte, on ajoute au bain de teinture 0,01 g du colorant de formule (139) et on teint pendant 30 minutes supplémentaires à 98°C. Puis on refroidit lentement le bain de teinture à 60°C et on rince et on sèche le tissu. On obtient une teinte verte brillante, égale, ayant de bonnes solidités.

Cet essai montre qu'on peut "nuancer" une teinte sans nouvelle addition d'agent de retardement et sans refroidissement du bain.

Exemple 17

On traite à 70°C pendant 10 minutes 5 g d'un tissu en polyacrylonitrile (Euroacril-ANIC) dans un appareil de teinture dans 200 ml d'un bain qui contient 0,05 g d'un agent auxiliaire conforme à l'exemple 1 (g) et qui a été ajusté à une valeur de pH de 4 avec de l'acide acétique à 80 % . Puis on ajoute dans le bain de teinture un mélange de colorants comprenant :

0,007 g du colorant de formule (137)
0,006 g du colorant de formule (138) et
0,01 g du colorant de formule (139)

et on le chauffe rapidement à 98°C. Le tissu est alors teint

à cette température pendant 60 minutes. Ensuite on refroidit lentement le bain à 60°C et on rince et sèche le tissu.

Il en résulte une teinte grise égale ayant de bonnes solidités.

Exemple 18

On traite ultérieurement pendant 30 minutes à 25°C 100 parties d'un tissu de coton mercerisé et blanchi, teint avec 2,5 parties du colorant C.I. n° 29065, dans 4000 parties d'un bain aqueux, qui contient 3 parties d'un agent auxiliaire de formule (102) ($x_1 = 3$, exemple 1 e) et qui a été ajusté à une valeur de pH de 6 avec de l'acide acétique à 80 %. La teinture ainsi traitée est fortement améliorée en ce qui concerne l'essai de solidité à l'eau forte, (Norme SNV 195819 = DIN 54006) par rapport à une teinture qui n'a pas été traitée ultérieurement. Le traitement ultérieur (fixation du colorant) peut également être réalisé avec les autres produits de réaction indiqués dans les exemples 1 à 14 et l'on obtient aussi des améliorations nettes de solidité des teintures.

Exemple 19

On foularde un tissu en Orlon (type 42 -Du Pont) avec un bain, qui contient par litre 15 g de l'agent auxiliaire conforme à l'exemple 1 (f), on l'expose jusqu'à une augmentation de poids de 110 % et on le sèche pendant 30 minutes à 80°C. Puis on fixe le tissu 30 secondes à 150°C.

Après le séchage et la fixation on mesure la résistance superficielle du tissu. Dans un second essai on répète la mesure après 5 lavages. On obtient les valeurs suivantes.

Tableau VI

| 30 | Résistance superficielle (Ohm) | | | |
|------------|--------------------------------|-------------|-------------------|-------------|
| | Séché à 80°C | 5 lavages | Fixé 30 s à 150°C | 5 lavages |
| Non traité | 5.15^{13} | 1.10^{14} | 5.10^{13} | 5.10^{13} |
| Traité | 5.10^7 | 9.10^{11} | 1.10^9 | 5.10^{10} |

35

Grâce au traitement décrit avec l'agent auxiliaire indiqué on obtient une nette diminution de la résistance superficielle. Ces effets présentent de plus une bonne stabilité au lavage (apprêt antistatique permanent) .

Le comportement du tissu à la salissure n'est pratiquement pas influencé par l'agent auxiliaire appliqué.

On peut de la même manière employer également les autres produits de réaction conformes aux exemples 1 à 14 et il en résulte aussi de bons effets antistatiques.

Exemple 20

Dans un décanteur d'une installation d'épuration on introduit une solution aqueuse du produit de réaction selon l'exemple 1 (c) en même temps qu'une eau résiduaire industrielle, qui contient environ 100 ppm d'un mélange de colorants réactifs et des colorants acides. La quantité du produit de réaction qui est introduite dans l'eau résiduaire, s'élève à 60 ppm. Il se produit une précipitation spontanée du colorant. Déjà au bout de 30 minutes on peut séparer par filtration le colorant précipité et alors l'eau résiduaire restante (filtrat) peut être amenée dans la canalisation complètement décolorée.

Mais en général, il n'est pas usuel de filtrer et on laisse au contraire les précipités se déposer.

Dans le cas présent, le colorant précipité se dépose en à peu près 5 à 6 heures et l'eau, qui est au-dessus, complètement décolorée, peut être pompée dans la canalisation.

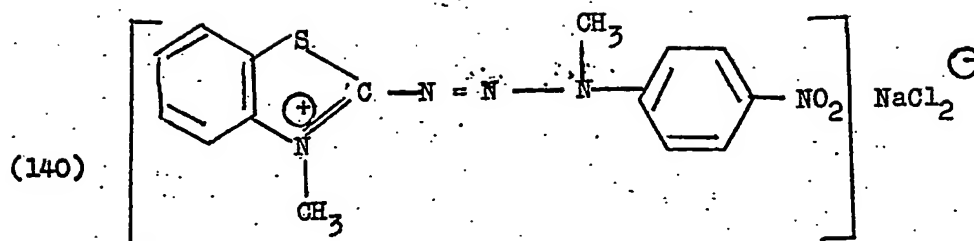
Lors d'un dosage en excès de l'agent de précipitation, on n'observe pas de redissolution des précipités.

A la place du produit de réaction selon l'exemple 1 (c) on peut aussi utiliser les autres produits de réaction indiqués dans les exemples 1 à 14 avec un résultat également bon.

Exemple 21

On traite pendant 60 minutes à 98°C 20 g d'un tissu en polyacrylonitrile (Orlon 42- Du Pont) dans un appareil de teinture avec 800 ml d'un bain qui contient 0,02 g de l'adjuvant d'après l'exemple 1 (g) et qui a été ajusté à une valeur de pH de 4 avec de l'acide acétique. Puis on refroidit le bain et on rince le tissu. Le tissu ainsi prétraité est ensuite teint avec la même quantité d'un tissu non prétraité comme suit :

10 g du tissu prétraité et 10 g du tissu non prétraité sont introduits dans un appareil de teinture dans 800 ml d'un bain qui contient 0,03 g d'un mélange de colorants (1 : 1) comprenant le colorant de formule :



et "Basic Red 22" (C.I. 11055) et qui a été ajusté à une valeur de pH de 4 avec de l'acide acétique, et sont traités pendant 60 minutes à 98°C.

10 Puis on refroidit le bain, on rince le tissu et on le soumet au finissage usuel.

Le tissu prétraité est bien réservé et ne présente qu'une faible coloration (rouge clair), tandis que le tissu non prétraité présente une coloration rouge foncé. Des effets de réserve semblables peuvent être également obtenus en utilisant les autres produits de réaction des exemples 1 à 14.

Exemple 22

(Détermination de l'action bactéricide)

20 L'effet de destruction des sels d'ammonium quaternaire polymères est déterminé dans un essai en suspension. On prépare des solutions de 1 ppm à 30 ppm dans l'eau. A 5 ml de chacune des solutions obtenues on ajoute environ 10^5 germes par ml d'une suspension de bactéries.

Les germes sont :

- 25
1. Staphylococcus aureus SG 511
 2. Escherichia coli NCTC 8196
 3. Pseudomonas aeruginosa NCTC 8060

Après des laps de temps déterminés, onensemence 0,1 ml du mélange sur un milieu nutritif solide, qui contient un agent de blocage (par exemple monooléate de polyoxyéthylène sorbitane). On détermine le nombre de germes vivants.

30

Les résultats sont indiqués dans les tableaux suivants VII à IX. Les produits de réaction montrent une bonne activité antibactérienne vis-à-vis des trois germes testés.

Germe testé : Staphylococcus aureus SG 511

Tableau VII
Concentration des solutions (ppm)

| | 1 | | 3 | | 10 | | 30 | |
|--------------------------------------|------------------------|------------|------------|----------|----------|------------|----------|-----|
| Produits de réaction selon l'exemple | Nombre de germes après | | | | | | | |
| | 1 | 4h | 1h. | 4h. | 1h. | 4h. | 1h. | 4h. |
| 1 a) | 1.10^5 | 1.10^4 | 2.10^4 | 1.10^3 | 1.10^3 | $0,3.10^1$ | 0 | 0 |
| 5 b) | 3.10^4 | 1.10^3 | 4.10^3 | 3.10^1 | 1.10^2 | $0,2.10^1$ | 0 | 0 |
| 6 d) | 1.10^5 | $1.5.10^4$ | 1.10^4 | 4.10^1 | 2.10^2 | $0,5.10^1$ | 3.10^1 | 0 |
| 8 a) | 1.10^5 | 5.10^2 | $1,5.10^3$ | 5.10^1 | 2.10^2 | 0 | 9.10^1 | 0 |

Germe testé : Escherichia coli NCTC 8196

Tableau VIII
Concentration des solutions (ppm)

| | 1 | | 3 | | 10 | | 30 | |
|--|------------------------|----------|------|----------|------------|----------|----------|----|
| Produits de réaction selon l'exemple | Nombre de germes après | | | | | | | |
| | 1 h. | 4h. | 1 h. | 4 h. | 1h. | 4 h | 1h | 4h |
| 1 a) | 1.10^5 | 8.10^4 | 2.10 | 1.10^2 | $1,5.10^1$ | 0 | 0 | 0 |
| 5 b) | - | - | - | - | 1.10^3 | 0 | 0 | - |
| 6 d) | - | - | - | - | 1.10^4 | 1.10^1 | 1.10^3 | 0 |
| 8 a) | - | - | - | - | 3.10^3 | 0 | 5.10^2 | 0 |

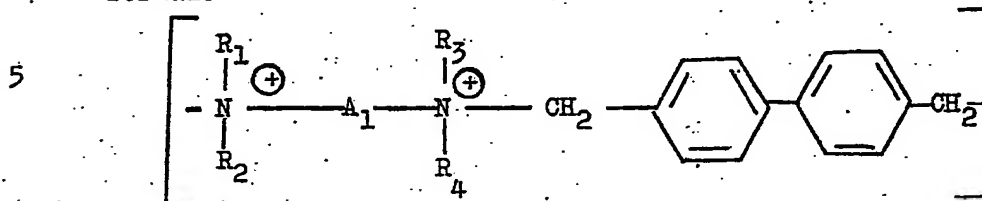
Germe testé : Pseudomonas aeruginosa NCTC 8060

Tableau IX
Concentration des solutions (ppm)

| Produits de réaction selon l'exem- ple | Nombre de germes après | | | | | | | |
|---|------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|----|
| | 1 | | 3 | | 10 | | 30 | |
| | 1 h | 4 h | 1 h | 4 h | 1 h | 4 h | 1 h | 4h |
| 1 a) | 1.10 ⁵ | 8.10 ⁴ | 1.10 ⁴ | 15.10 ³ | 2.10 ³ | 0,4.10 ¹ | 0 | 0 |
| 5 b) | - | - | 1.10 ⁴ | 2.10 ² | 3.10 ³ | 0 | 2.10 ² | 0 |
| 6 d) | - | - | - | - | - | - | 1.10 ⁴ | 0 |
| 8 a) | - | - | - | - | 1.10 ⁴ | 0 | 2.10 ³ | 0 |

REVEN DICATIONS

1. Sels d'ammonium quaternaire polymères, caractérisés par le fait que les unités cationiques correspondent à la formule

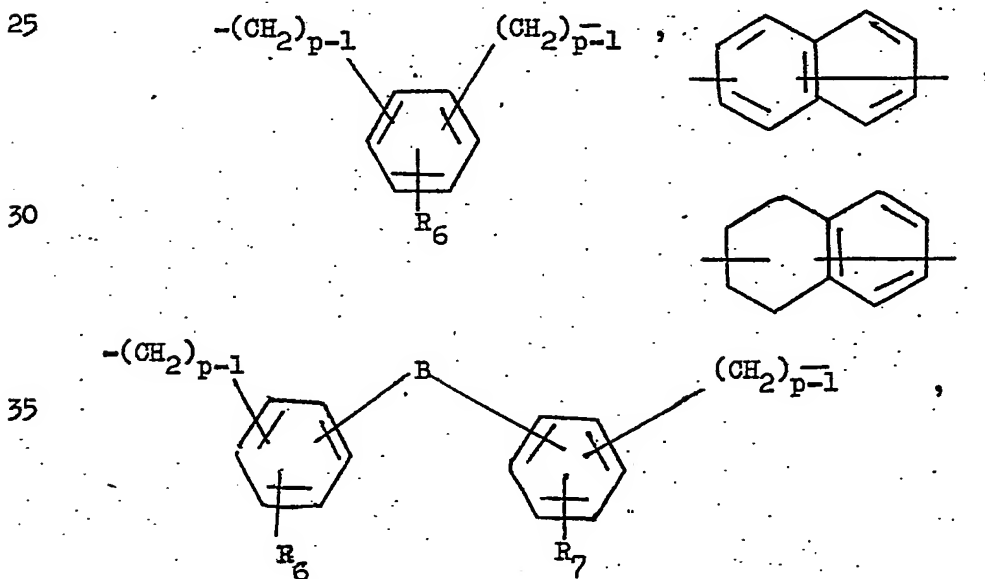


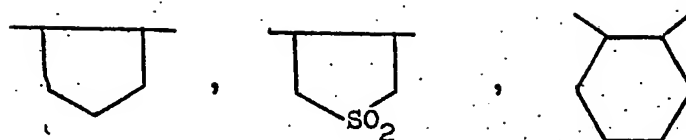
où

R_1, R_2, R_3 et R_4 sont semblables ou différents les uns des autres et représentent un alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle ou un alcényle ayant au maximum 20 atomes de carbone, un aryle ou un aralkyle, ou (R_1 et R_2) et/ou (R_3 et R_4) forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique éventuellement substitué ayant 3 à 6 chaînons,

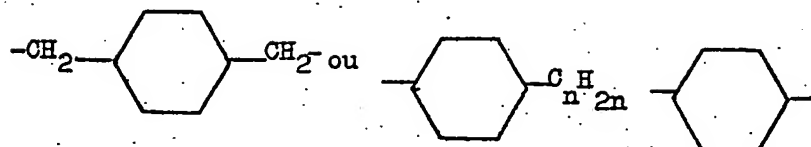
A_1 est $-(CH_2)_m-$, où m est un nombre de 1 à 20, éventuellement interrompu par au moins un groupe $-S-$,

$\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array}$ ou $-CH=CH-$, ou substitué par au moins un reste hydroxyle, un halogène, un groupe nitrile, alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, carboxyle ou carbalcoxy ou éventuellement par au moins un reste aryle ou aralkyle substitué, un reste polyalcoylène, un reste de formule :





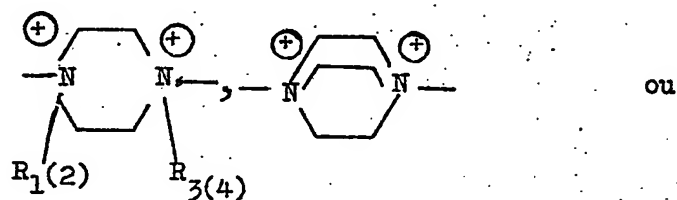
5



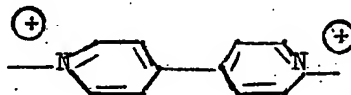
10

ou bien forme conjointement avec les atomes d'azote et au moins un des substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule

15



20



25

R_6 et R_7 sont de l'hydrogène, un alkyle, un hydroxy- ou halogénoalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un hydroxyle, un halogène, un carboxyle, un carbalcoxy ou un phényle,

30

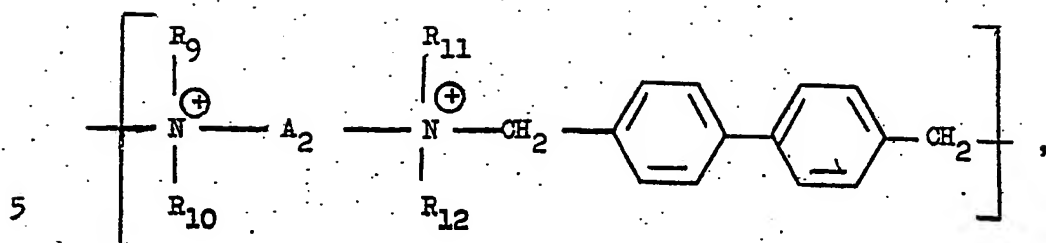
B est une liaison directe, $-O-$, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$, $-S-$, $-SO_2-$ ou un alcoylène éventuellement substitué,

n est un nombre de 1 à 6 et

p est un nombre de 1 à 3.

35

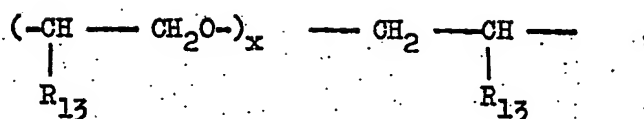
2. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les unités cationiques correspondent à la formule :



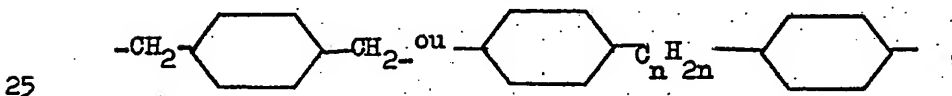
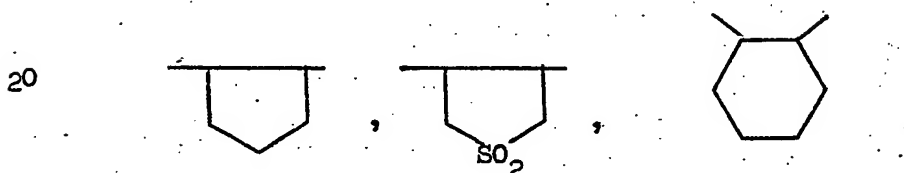
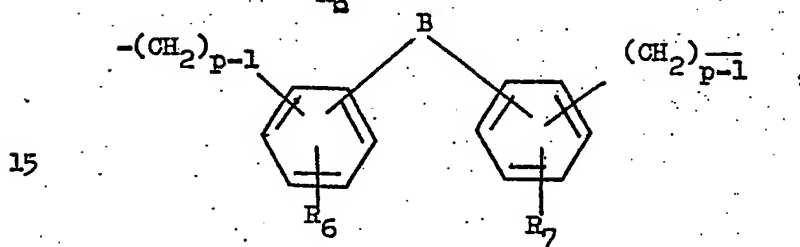
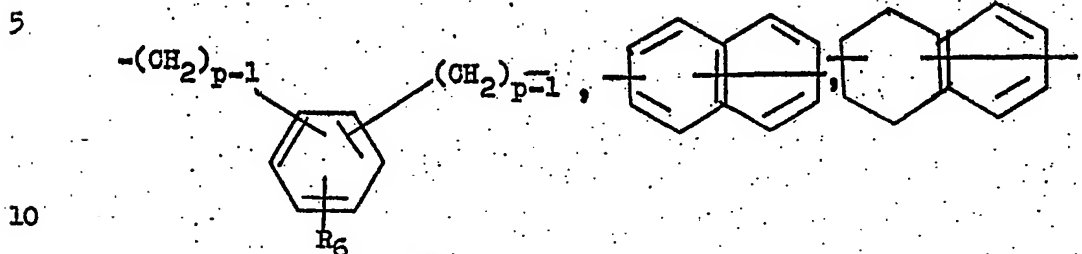
où

10 $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ sont identiques ou différents les uns des autres et sont des restes alcényle ayant 2 à 20 atomes de carbone, hydroxyle, cycloalkyle ayant 5 à 6 atomes de carbone; alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxyalkyle, alkylthioalkyle et alkylcarbonylalkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone; arylcarbonylalkyle, alkylsulfonylalkyle et arylsulfonylalkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle; alkylcarboxy avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle; carbalcoxyalkyle et di-(carbalcoxy)-alkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alcoxy et alkyle; carbonamidoalkyle avec 1 à 10 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec un alkyle inférieur ou un aryle; ou phényle ou benzyle, éventuellement substitués avec un hydroxyle, cyano, halogène, carboxy; alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxy et alkylthio ayant 1 à 4 atomes de carbone; alcoxyalkyle, carbalcoxyalkyle et di-(carbalcoxy)-alkyle avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle et alcoxy; alkylcarboxy avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle; ou carbonamidoalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec un alkyle inférieur; ou bien (R_9 et R_{10}) et/ou (R_{11} et R_{12}) forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique éventuellement substitué ayant 5 ou 6 chaînons, A_2 est $-(CH_2)_m-$ où m est un nombre de 1 à 20, éventuellement interrompu par au moins un groupement $-S-$, $-C(=O)-$ ou $-CH=CH-$ ou substitué avec au moins un hydroxyle, chlore, nitrile ou alkyle, alcoxy ou hydroxyalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone, carboxyle ou carbalcoxy avec 1 à 4 atomes de carbone dans le reste alcoxy ou des restes phényle ou benzyle éventuellement substitués;

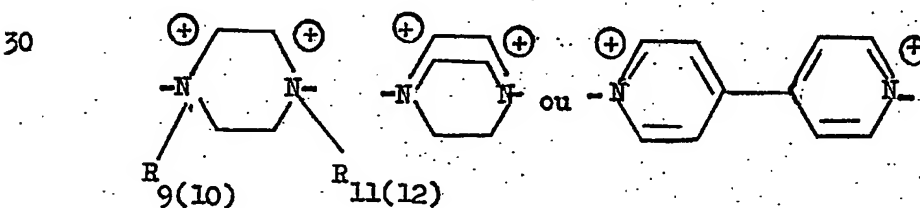
35



un reste de formule :

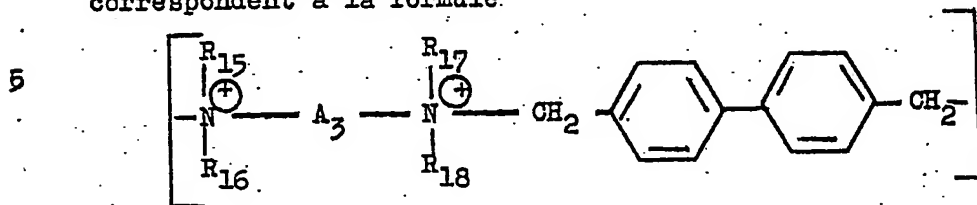


25 ou bien forme avec les atomes d'azote et au moins un des substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule



35 R_{13} est un hydrogène ou un méthyle et x est au moins 1 et R_6 , R_7 , B, n et p ont les significations données dans la revendication 1.


3. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 2, caractérisés par le fait que les unités cationiques correspondent à la formule.



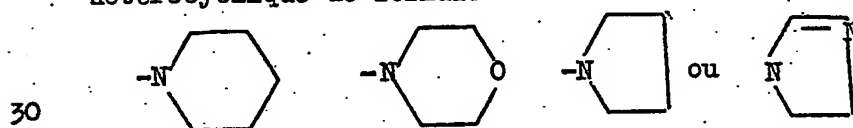
où

10 R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} sont identiques ou différents les uns des autres et sont un alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, alkylthioalkyle et cyanoalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone, cyclopentyle, cyclohexyle, alcényle avec 2 à 4 atomes de carbone, CH_3COCH_2- , $HOOC-CH_2-$, CH_3OOCCH_2- , $H_5C_2OOCCH_2-$,

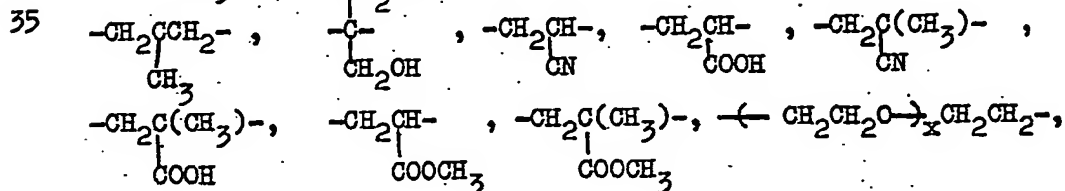
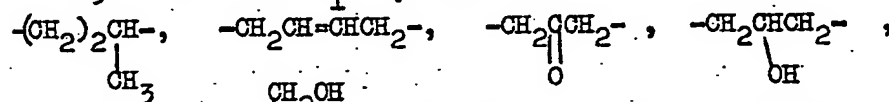
15

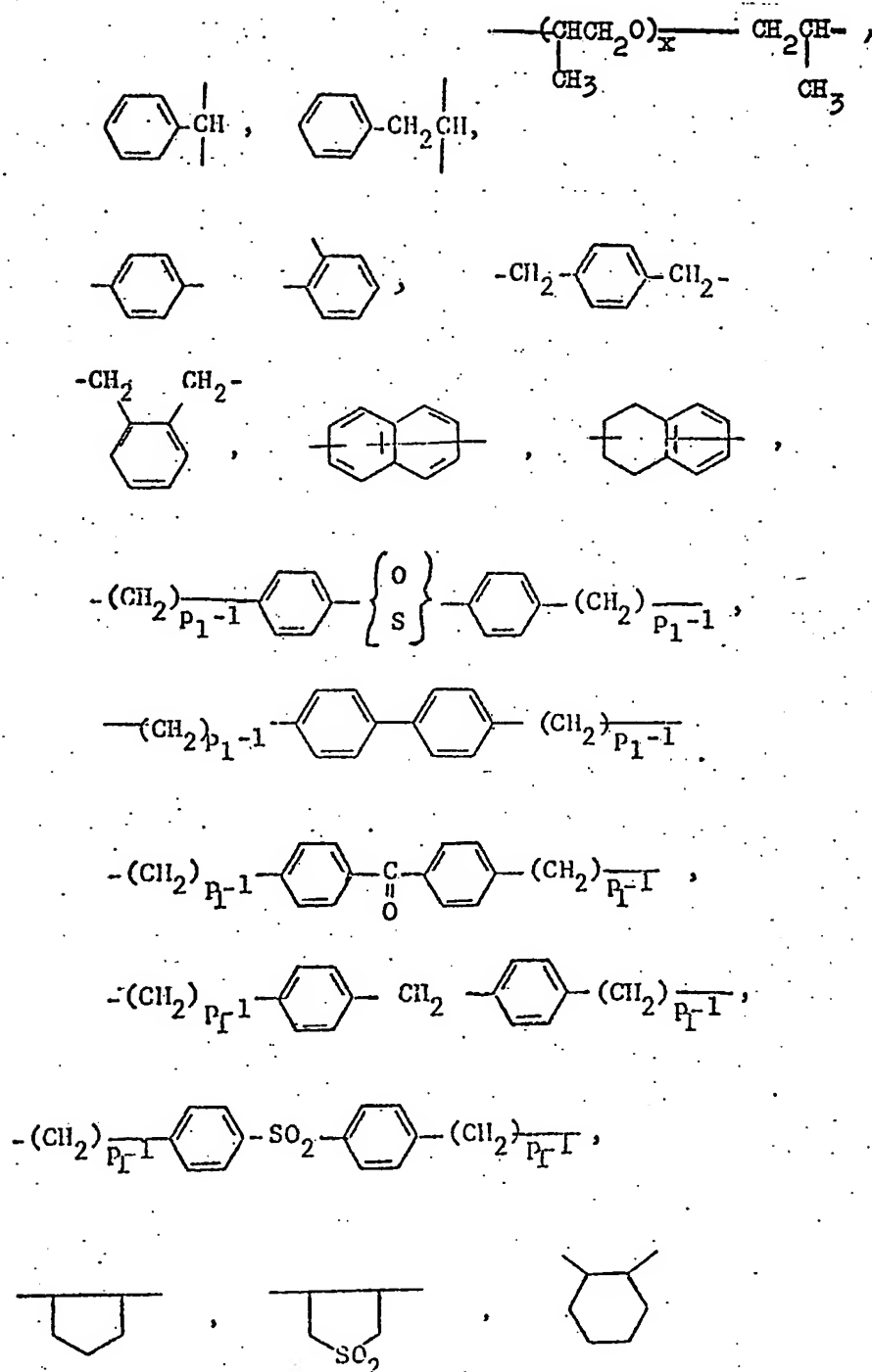
$(CH_3OOC)_2CH-$, H_2NCOCH_2- ,  $NHCOCH_2-$ ou phényle

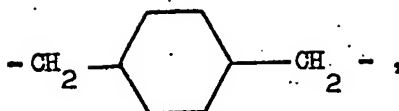
ou benzyle, éventuellement substitués avec un hydroxyle, cyano, fluor, chlore, brome, alkyle, hydroxyalkyle, cyanoalkyle, alcoxy et alkylthio avec 1 ou 2 atomes de carbone, alcoxyalkyle, carbalcoxyalkyle et di-(carbalcoxy)-alkyle avec à chaque fois 1 ou 2 atomes de carbone dans la partie alkyle et alcoxy, $-CH_2COOH$, $-(CH_2)_2COOH$, carbonamidoalkyle avec 1 ou 2 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement N-substitué avec
20 un alkyle inférieur ; ou bien (R_{15} et R_{16}) et/ou (R_{17} et R_{18}) forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique de formule



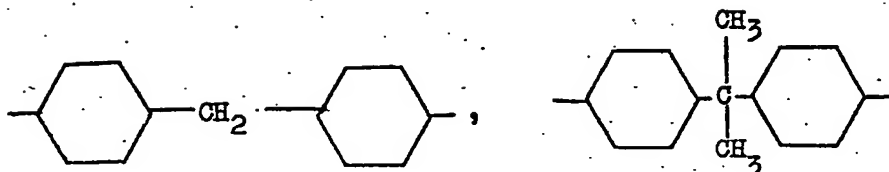
et A_3 est $-(CH_2)_{m_1}$, où m_1 est un nombre de 1 à 12



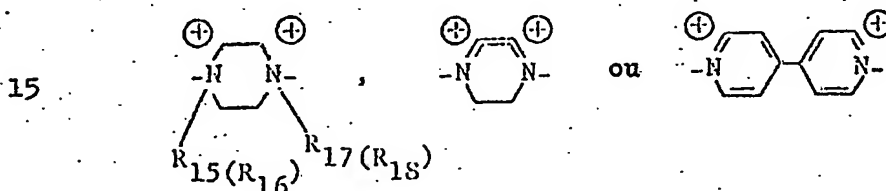




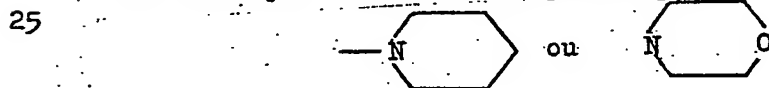
5



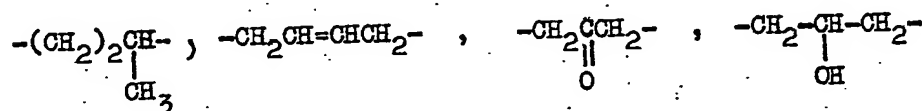
10 où x est au moins 1 et P₁ est 1 ou 2 ou forme avec les atomes d'azote et au moins un des substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule



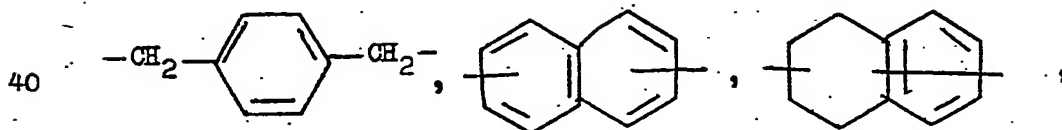
20 4. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈ sont identiques ou différents les uns des autres et représentent un alkyle ou hydroxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone, CH₂OOCCH₂-, C₂H₅OOCCH₂- ou un benzyle, ou bien (R₁₅ et R₁₆) et/ou (R₁₇ et R₁₈) forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un noyau hétérocyclique de formule

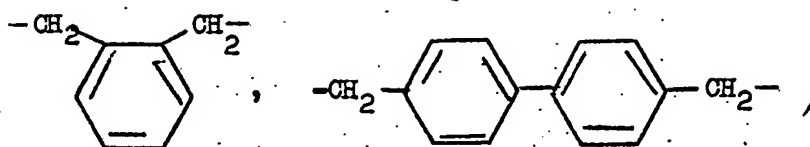


30 et A₃ est $-(\text{CH}_2)_{m_1}-$, où m₁ est un nombre de 1 à 12,

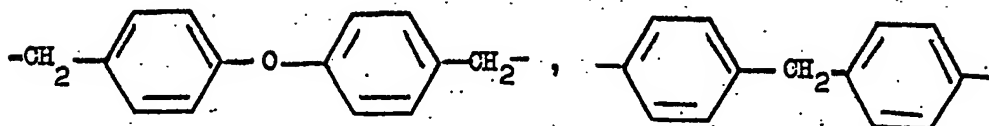


35 $-(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, où x est au moins 1 ;

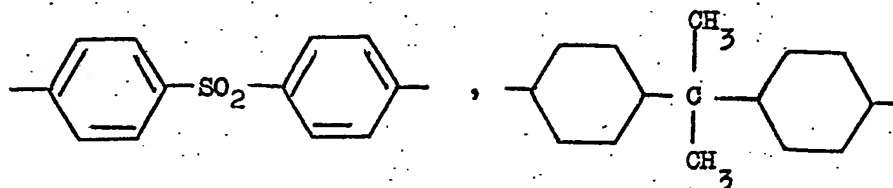




5



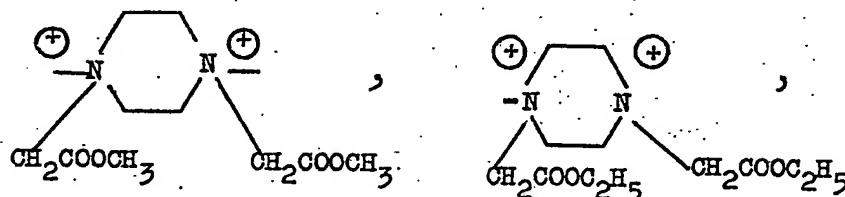
10



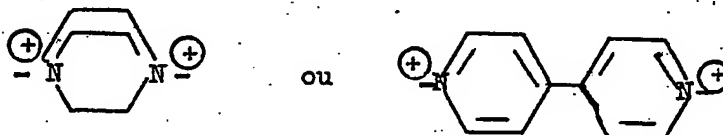
15

ou bien forme avec les atomes d'azote^{et} au moins un des substituants liés aux atomes d'azote un reste de formule

20

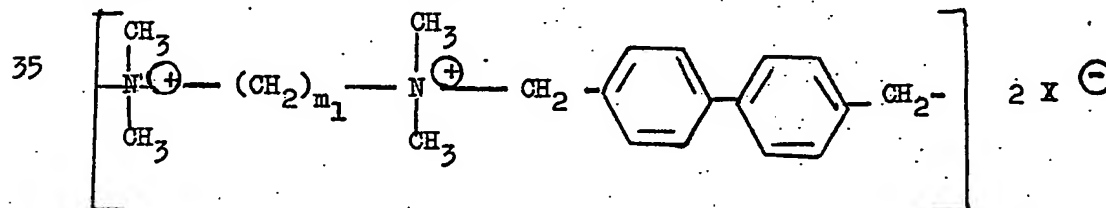


25



30

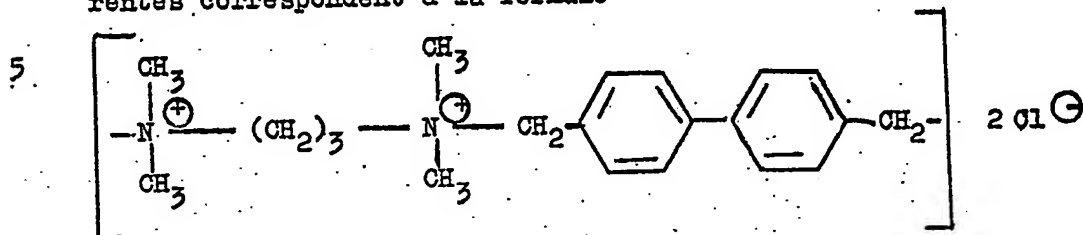
5. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait que les unités récurrentes correspondent à la formule



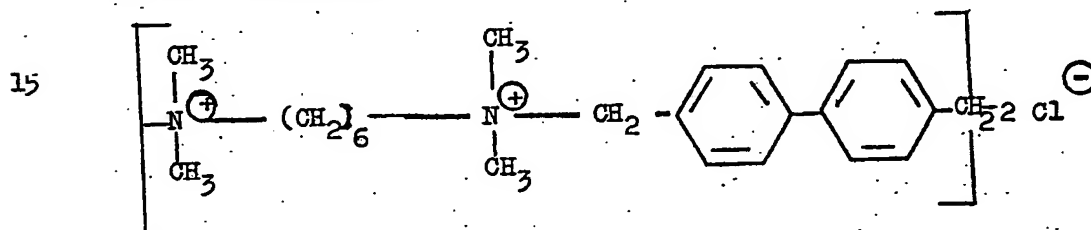
35

où m_1 peut aller de 1 à 12 et X est un halogène.

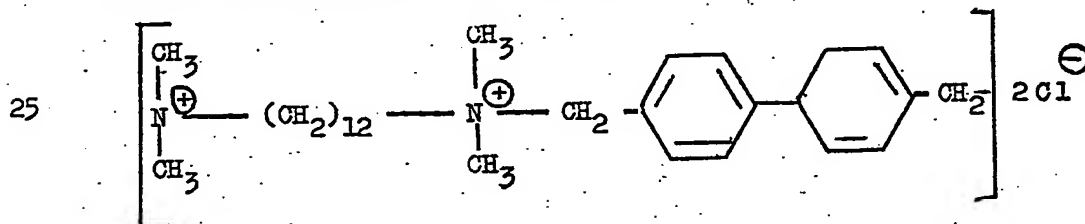
6. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 5, caractérisés par le fait que les unités récurrentes correspondent à la formule



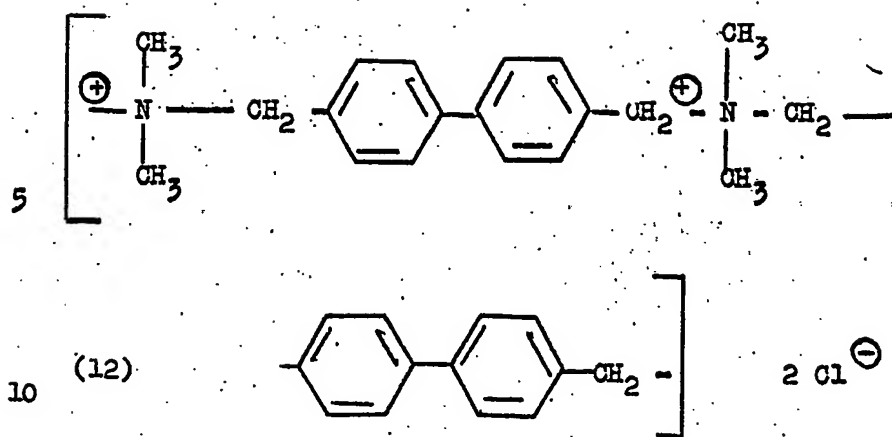
10 7. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 5, caractérisés par le fait que les unités récurrentes correspondent à la formule



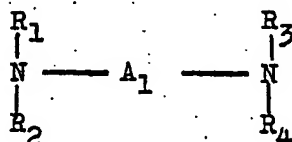
20 8. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 5, caractérisés par le fait que les unités récurrentes correspondent à la formule



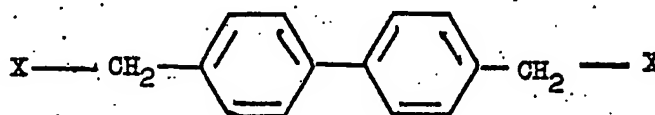
30 9. Sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 3, caractérisés par le fait qu'ils contiennent des unités récurrentes de formule :



10. Procédé pour la préparation de sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir des diamines de formule

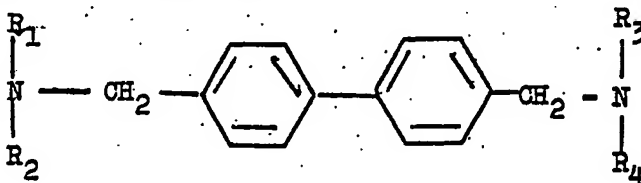


où $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ et A_1 ont les significations données dans la revendication 1, avec des dihalogénures de formule

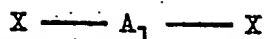


où X est un halogène.

11. Procédé pour la préparation de sels d'ammonium quaternaire polymères selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir des diamines de formule

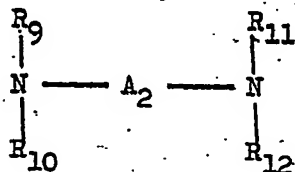


où $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ et R_4 ont les significations données dans la revendication 1, avec des dihalogénures de formule



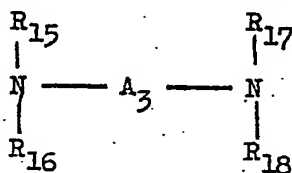
où X est un halogène et A₁ a la signification donnée dans la revendication 1.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les diamines correspondent à la formule

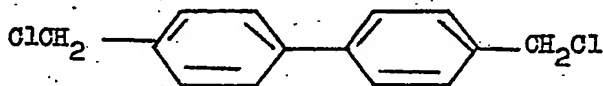


où R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et A₂ ont les significations données dans la revendication 2.

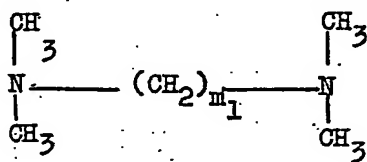
13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on fait réagir des diamines de formule



où R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ et A₃ ont les significations données dans la revendication 3, avec le dichlorure de formule

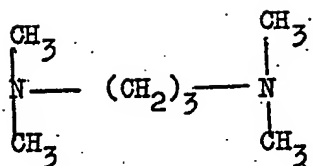


14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les diamines correspondent à la formule



où m₁ peut aller de 1 à 12.

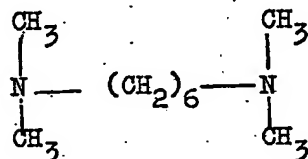
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la diamine correspond à la formule



5

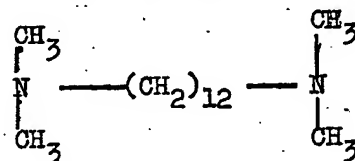
16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la diamine correspond à la formule :

10



15

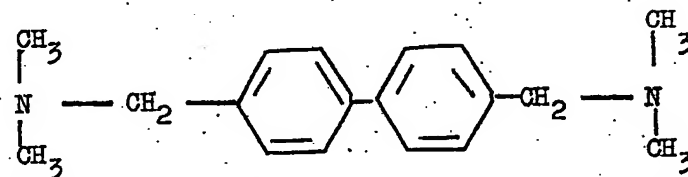
17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la diamine correspond à la formule



20

18. Procédé selon les revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la diamine correspond à la formule

25



30

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction à des températures élevées et dans un solvant.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction à des températures comprises entre 20 et 150°C.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction dans le méthanol ou l'acétone.

35

22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction dans l'eau ou dans des mélanges eau-alcool comme solvants.

23. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agents auxiliaires de teinture.

5 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'on utilise les sels d'ammonium quaternaire comme agents d'égalisation dans les préparations de teinture.

10 25. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on utilise les sels d'ammonium quaternaire comme agents de retardement lors de la teinture des matières fibreuses en polyacrylonitrile avec des colorants cationiques ou lors de la teinture de matières fibreuses en polyester modifiées anioniquement.

15 26. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on utilise les sels d'ammonium quaternaire comme agents de fixation cationiques pour la teinture des textiles et du papier.

20 27. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme dispersants et émulsionnants.

28. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agents antimicrobiens.

25 29. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agents de précipitation ou de floculation.

30 30. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme agents antistatiques, en particulier pour les matières textiles contenant des fibres synthétiques organiques.

35 31. Procédé pour la teinture et l'impression des matières textiles contenant des fibres naturelles ou synthétiques, caractérisé par le fait que les matières textiles sont teintées par une solution ou dispersion aqueuse ou organo-aqueuse ou sont imprimées avec une pâte d'impression qui, contiennent en plus d'un colorant au moins un sel d'ammonium quaternaire polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

32. Procédé de teinture selon la revendication 31,

caractérisé par le fait que l'on teint des matières textiles contenant des fibres de polyacrylonitrile avec des colorants cationiques en présence d'au moins un sel d'ammonium quaternaire polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5 33. Procédé pour rendre antistatique des matières textiles contenant des fibres synthétiques organiques, caractérisé par le fait que l'on traite les matières textiles avec une solution ou dispersion aqueuse ou organo-aqueuse d'au moins un sel d'ammonium quaternaire polymère selon l'une quel-
10 conque des revendications 1 à 9 .

34. Solutions ou dispersions aqueuses ou organo-aqueuses pour la réalisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 33.

15 35. Matières textiles contenant des fibres naturelles ou synthétiques, teintées ou ennoblies par le procédé selon l'une quelconque des revendications 31 à 33.

36. Procédé d'épuration d'eaux résiduaires, caracté-
risé par le fait que l'on utilise les sels d'ammonium quater-
naire polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à
20 9 comme agents de précipitation.

37. Procédé de coagulation de dispersions aqueuses, colloïdales, caractérisé par le fait que l'on utilise les sels d'ammonium quaternaire polymères selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 9 comme agents de floculation.